

Utjecaj koncentracije vodikovog peroksida i željeza na kinetiku obezbojavanja bojila Reactive Black 5 primjenom Fentonove oksidacije

Divjak, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:052456>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-28**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO

DIPLOMSKI RAD

UTJECAJ KONCENTRACIJE VODIKOVOG PEROKSIDA I ŽELJEZA NA
KINETIKU OBEZBOJAVANJA BOJILA REACTIVE BLACK 5 PRIMJENOM
FENTONOVE OKSIDACIJE

IVA DIVJAK

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I INŽENJERSTVO
Zavod za primijenjenu kemiju

DIPLOMSKI RAD

UTJECAJ KONCENTRACIJE VODIKOVOG PEROKSIDA I ŽELJEZA NA
KINETIKU OBEZBOJAVANJA BOJILA REACTIVE BLACK 5 PRIMJENOM
FENTONOVE OKSIDACIJE

MENTOR: prof. dr. sc. Mario Cetina

STUDENTICA: Iva Divjak

Zagreb, rujan 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

- **Institucija u kojoj je izrađen diplomski rad:** Sveučilište u Zagrebu
Tekstilno – tehnološki fakultet
Zavod za primijenjenu kemiju
- **Jezik teksta:** hrvatski
- **Broj stranica:** 48
- **Broj tablica:** 21
- **Broj slika:** 24
- **Broj matematičkih izraza:** 14
- **Broj kemijskih jednadžbi:** 3
- **Broj literaturnih izvora:** 26
- **Voditelj diplomskog rada:** prof. dr. sc. Mario Cetina
- **Članovi povjerenstva:** prof. dr. sc. Branka Vojnović, predsjednica
prof. dr. sc. Mario Cetina, član
prof. dr. sc. Ana Sutlović, članica
prof. dr. sc. Livio Racané (zamjenik člana/članice)
- **Datum predaje i obrane rada:** 30.09.2021.

Zahvala

Zahvaljujem svojem mentoru prof. dr. sc. Mariu Cetini na strpljenju i stručnim savjetima tijekom pisanja ovog diplomskog rada te dugogodišnjoj podršci.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Branki Vojnović na pomoći, prijedlozima i stručnim savjetima kroz sve godine studiranja.

Na kraju, posebna zahvala ide mojoj obitelji koja mi je omogućila sve u životu i pružala bezuvjetnu ljubav i podršku.

SAŽETAK

Tekstilna industrija ubraja se među industrije s najvećom potrošnjom vode. Najveća količina vode koristi se u pranju i procesima oplemenjivanja tekstila. Nastale otpadne vode potrebno je pročistiti biološkim, kemijskim, fizikalnim i/ili fizikalno–kemijskim procesima kako bi se mogle ponovno koristiti. Napredni oksidacijski procesi obećavajuća su alternativa za obezbojavanje bojila, ili kao zaseban proces ili u kombinaciji s aerobnom biorazgradnjom. Jedan od takvih procesa je oksidacija pomoću Fentonovog reagensa koji se temelji na reakciji vodikovog peroksida i željezovih iona koji stvaraju visoko reaktivne hidroksilne radikale.

U ovom diplomskom radu, ispitan je utjecaj koncentracije vodikovog peroksida i željeza na kinetiku obezbojavanja bojila Reactive Black 5 koncentracije $c_0 = 200 \text{ mg dm}^{-3}$ u vremenskom periodu od 30 sekundi do 60 minuta. U istraživanju su primijenjene tri početne koncentracije vodikovog peroksida i tri koncentracije željezovih(III) iona. Također, ispitan je i utjecaj UV zračenja na Fentonovu reakciju obezbojavanja bojila navedene koncentracije za odabranu početnu koncentraciju vodikovog peroksida i željezovih(III) iona. Rezultati ovog istraživanja su pokazali da je najučinkovitije obezbojavanje provedeno uz omjer početnih koncentracija vodikovog peroksida i željezovih(III) iona 20 : 1 te da UV zračenje povoljno utječe na obezbojavanje bojila, ali nakon dužeg vremena. Od tri primijenjena kinetička modela za Fentonove reakcije pokazalo se da ovaj reakcijski sustav slijedi kinetički model Chan i Chu.

Ključne riječi: otpadne vode, reaktivno bojilo, napredni oksidacijski procesi, Fentonov reagens

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. VODA	2
2.1.1. Svojstva otpadnih voda	3
2.2. METODE PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA	4
2.2.1. Napredni oksidacijski procesi	6
2.2.2. Oksidacija pomoću Fentonovog reagensa.....	7
2.3. REAKTIVNA BOJILA.....	9
2.3.1. Bojadisanje reaktivnim bojilima	11
2.4. KEMIJSKA KINETIKA	12
2.4.1. KINETIČKI MODELI FENTONOVE REAKCIJE	13
2.5. SPEKTROMETRIJA	14
2.5.1. BAŽDARNI DIJAGRAM	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1. Pribor.....	18
3.2. Kemikalije	18
3.3. Mjerni i ostali uređaji	19
3.4. Postupak ispitivanja	20
4. REZULTATI RADA I RASPRAVA.....	22
4.1. Izrada baždarnog dijagrama	22
4.2. Utjecaj koncentracije željeza na obezbojavanje bojila RB5	23
4.3. Utjecaj koncentracije vodikovog peroksida na obezbojavanje bojila RB5.....	28
4.4. Utjecaj UV zračenja na obezbojavanje bojila RB5.....	32
4.5. Kinetika Fentonove reakcije obezbojavanja bojila Reactive Black 5	34
5. ZAKLJUČAK	37
LITERATURA.....	38
PRILOZI	40

1. UVOD

Povećanje svjetske populacije kao i rastuća proizvodnja različitih proizvoda koji omogućavaju sve moderniji način života, u mnogim zemljama uzrokuje nastanak sve veće količine otpada koji opterećuju mehanizme prirodnog pročišćavanja. Industrijske i otpadne vode predstavljaju značajan ekološki problem zbog sadržaja teško razgrađivih i toksičnih spojeva te se kao takve ne mogu ispustiti u prirodne prijemnike bez prethodne odgovarajuće obrade. Ukoliko se takve otpadne vode ispuste u prirodne prijemnike (potoci, rijeke, jezera, mora i oceani) bez prethodne odgovarajuće obrade mogu ozbiljno narušiti ravnotežu u biljnom i životinjskom svijetu te imati negativne posljedice na ljudsko zdravlje. Zbog toga je ispuštanje industrijskih otpadnih voda u razvijenim zemljama svijeta ograničeno sve strožom zakonskom regulativom, a pronalaženje odgovarajuće metode za obradu pojedinog tipa industrijske otpadne vode vrlo važno i pridaje mu se veliki značaj. Kako niti jedna od raspoloživih metoda obrade nije idealna, tj. uz neke prednosti postoje i ograničenja njihove samostalne primjene, metode se mogu kombinirati u tzv. integralnim procesima. Obrada otpadnih voda provodi se odmah nakon upotrebe vode. U tu svrhu otpadna se voda prikuplja i podvrgava fizikalnim, kemijskim, fizikalno–kemijskim i /ili biološkim procesima obrade prije nego što se vrati u okoliš. Vrsta procesa koji će biti primijenjen za obradu otpadne vode ovisi o načinu upotrebe vode i mjestu gdje će obrađena otpadna voda biti ispuštena.

U ovom radu provedeno je obezbojavanje reaktivnog bojila Reactive Black 5 (RB5) u vodenoj otopini s Fentonovim reagensom, pri čemu su primijenjene tri različite koncentracije vodikovog peroksida i tri različite koncentracije željezovih iona. Također, za početnu koncentraciju vodikovog peroksida $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$ i željezovih(III) iona $c(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$ ispitan je utjecaj ultraljubičastog (UV) zračenja na Fentonovu reakciju obezbojavanja bojila RB5.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. VODA

Oko 71% Zemlje je prekriveno vodenim ekosustavima što doprinosi ljudskom i životinjskom svijetu. Svaki ekosustav predstavlja međusobno djelovanje živog organizma i nežive prirode. Kako bi svaki ekosustav normalno funkcionirao, potrebni su određeni čimbenici kao npr. temperatura, vlaga i voda, svjetlo, anorganske soli i atmosferski plinovi [1]. Od navedenih čimbenika najbitniji su voda i vlaga jer povezuju sve dijelove ekosustava i omogućavaju izmjenu tvari, a tvari mogu kružiti samo ako su otopljene. Od ukupne količine vode na Zemlji, 97 % su slane vode, dok su 3 % svježe vode, sl. 1. Pod slane vode spadaju mora i oceani, dok su svježe vode polarne kape, ledenjaci, podzemne vode, jezera, rijeke, atmosferska vlaga te vlaga u tlu [2].



Sl. 1. Podjela voda [2]

Osim vode i vlage, također je jako bitan i udio kisika u atmosferi. Količina kisika ovisi o atmosferskom tlaku, temperaturi, solima otopljenim u vodi te o mikroorganizmima koji su uvijek prisutni u ekosustavima. Mikroorganizmi razgrađuju organske tvari koje koriste za razmnožavanje i razvoj pri čemu se troši određena količina kisika što se naziva biokemijska potrošnja kisika (BPK). Za razliku od toga, kemijska potrošnja kisika (KPK) je količina kisika jednaka količini kalijevog dikromata utrošenog za oksidaciju organskih tvari u otpadnim vodama. BPK i KPK su neke od fizičkih veličina koje mogu ukazati na prisutnost organskih i anorganskih tvari u vodama.

2.1.1. Svojstva otpadnih voda

Industrijske otpadne vode nastaju u tvornicama i industrijskim pogonima nakon upotrebe vode u procesu proizvodnje, kao i prilikom pranja aparata, uređaja i sl. U industrijske otpadne vode ubrajaju se sve otpadne vode koje nastaju u tehnološkim postupcima osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih voda. Danas postoji velik broj različitih tipova industrijskih otpadnih voda, čije karakteristike ovise o tehnologiji same proizvodnje. Pojedine industrijske otpadne vode mogu sadržavati sastojke koji su otrovni ili teško razgradivi i interferiraju s florom i faunom ali isto tako utječu i na čovjeka. Ti sastojci u otpadnim vodama obuhvaćaju teške metale, kiseline, lužine, naftu i naftne derivate, masti i mineralna ulja, radioaktivne izotope, sintetičke i kemijske spojeve, odnosno tu se ubrajaju svi oni sastojci koje prirodne vode ne sadržavaju [3].

Otpadne vode često se izravno ispuštaju u prirodne prijemnike ili izravno u tlo (sl. 2), posebice gdje zakonska regulativa po pitanju zaštite okoliša nije tako stroga. Otpadne vode tekstilne industrije često sadrže i polibromid difenil eter (PBDE), ftalate, organokloridne tvari, olovo i mnoge druge tvari koje uzrokuju zdravstvene probleme kod ljudi. Tekstilna industrija jedna je od najvećih zagađivača voda. Zbog teško razgradive prirode modernih bojila, malo se bojila može obezbojiti ili razgraditi, čak i ako bi se otpadne vode ispuštale u konvencionalna postrojenja za biološku obradu [4].



Sl. 2. Prikaz ispuštanja otpadne vode koja sadrži fosfate u Atlantski ocean (Maroko) [5]

Najveći razlog za brigu kada se radi o tekstilnoj industriji predstavlja činjenica da se u proizvodnji koriste ogromne količine vode, a osim već navedenih spojeva one mogu sadržavati i formaldehide, kloride i teške metale. Prije ispuštanja industrijskih otpadnih voda u gradsku kanalizacijsku mrežu ili prirodni prijamnik potrebno ih je obraditi nekom od odgovarajućih metoda obrade kako bi se postigle vrijednosti pokazatelja onečišćenja ispod zakonom propisanih vrijednosti. Kvaliteta otpadnih voda može se odrediti prema fizikalnim, kemijskim i biološkim karakteristikama. Fizikalne karakteristike, osim boje, temperature, okusa i mirisa, mutnoće, uključuju i netopive komponente poput ulja i masti te krutina. Najčešće korišteni kemijski parametri koji se povezuju sa sadržajem organskih tvari u otpadnim vodama su BPK, KPK i ukupan organski ugljik (engl. total organic carbon, TOC), s tim da KPK uključuje i sadržaj anorganskih tvari. Pod anorganske karakteristike ubrajaju se salinitet, tvrdoća, alkalitet i kiselost, koncentracija vodikovih iona, kao i koncentracija ioniziranih metala, najčešće željezo i mangan. Biološke komponente uključuju koliformne bakterije, fekalne koliforme, određene patogene te viruse. Sve navedene karakteristike upotrebljavaju se kako bi se odredila kvaliteta otpadnih voda [6].

2.2. METODE PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Kako bi se postigla što bolja kvaliteta otpadnih voda, potrebno ih je na određene načine i pročistiti. Prema mehanizmu obrade metode pročišćavanja otpadnih voda se mogu podijeliti na:

1. fizikalne,
2. kemijske,
3. fizikalno–kemijske,
4. biološke.

Prema redoslijedu stupnja obrade postoje preliminarni, prvi, drugi, treći te napredni stupanj. Prije samog procesa pročišćavanja potrebno je provesti mehaničku predobradu (preliminarni stupanj). Za mehaničku predobradu najčešće se koriste rešetke koje zadržavaju krupnije čestice koje bi mogle oštetiti opremu u daljnjim procesima. Nadalje, pjeskolovi se koriste za odvajanje sitnijih čestica, kao i fina sita. Za uklanjanje masti i ulja koriste se uljni separatori koji odvajaju otpadnu vodu, suspendirane tvari te masti/ulja koji se nalaze na površini. Uljni separatori koji provode takav mehanizam predobrade nazivaju se mastolovima. Za veće količine otpadnih voda koriste se aerirani

pjeskolovi–mastolovi kojima se prvo odvajaju masti i ulja, a potom i sitne čestice. Fizikalno–kemijske metode pročišćavanja su:

- neutralizacija
- taloženje
- flotacija
- filtracija
- adsorpcija
- oksidacija
- dezinfekcija.

Neutralizacija je kemijska obrada kod koje se uklanjaju kiselost/bazičnost pomoću određenih lužina/kiselina. Najčešća kiselina koja se koristi za neutralizaciju je sumporna, a od baza koristi se kalcijev hidroksid. Taloženje, tj. sedimentacija je fizikalna metoda kojom se odvajaju čvrste i suspendirane čestice iz vode. Sama obrada odvija se u gravitacijskim taložnicima, a tijekom obrade ovisi o gustoći i veličini čestica. Taloženje spada u prvi stupanj obrade otpadnih voda te se u gravitacijskim taložnicima voda priprema za drugi stupanj obrade u kojem se pomoću aktivnog mulja ili bioloških filtara otpadne vode mogu ispustiti u prirodne prijemnike. Primjer bazena s otpadnim vodama prikazan je na sl. 3.



Sl. 3. Prikaz bazena s otpadnim vodama [7]

Flotacija je fizikalni proces u kojem se suspendirane tvari odvajaju od finih mjehurića vode na način da se podižu na površinu. Nakon drugog stupnja obrade slijedi treći u kojem se odvijaju fizikalno–kemijski procesi filtracije (preko antracita, koksa, aktivnog ugljena, itd.) i dezinfekcije te se pomoću njih uklanjaju patogeni mikroorganizmi. Napredni stupanj obrade pročišćavanja otpadnih voda je neobavezan te se u toj fazi uklanjaju karakteristična onečišćenja poput dušika, anorganskih i organskih tvari putem ionske izmjene, fotooksidacije ili adsorpcije [2]. Adsorpcija je fizikalni proces u kojemu se zbog privlačnih sila otopljene molekule vežu za čvrstu površinu, adsorbens (najčešće se koristi aktivni ugljen). Oksidacija je kemijski proces u kojemu se pomoću oksidacijskih sredstava (atmosferski kisik, klor, natrijev hipoklorit i sl.) uklanjaju anorganske i organske tvari. Navedena sredstva koriste se u pročišćavanju podzemnih voda ili u obradi otpadnih voda. Biološki procesi obrade otpadnih voda mogu biti aerobni i anaerobni, a tehnološke izvedbe procesa možda najčešće uključuju aerobne procese:

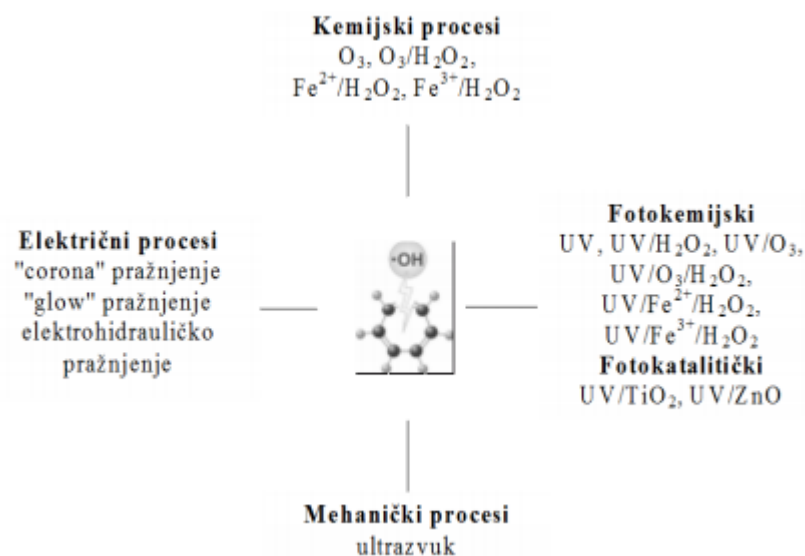
- postupak u bioreaktoru s aktivnim muljem
- biološku filtraciju u reaktoru s biofilmom, na prokapnom filtru, rotirajućem biodisku
- aerirane lagune
- s uređajima s močvarnim biljkama
- membranski bioreaktor (MBR)
- sekvencijalni šaržni reaktor (engl. sequencing batch reactor, SBR).

Anaerobni postupci uključuju obradu bez prisutnosti kisika [8]. Za razliku od fizikalno–kemijskih metoda, biološke metode obrade otpadnih voda su puno sporije i prostorno zahtjevnije, a prednost je u izvrsnom stupnju uklanjanja zagađivala. Osim spomenutih metoda postoje i membranski postupci, napredni oksidacijski procesi itd.

2.2.1. Napredni oksidacijski procesi

Reactive Black 5 jedno je od najkorištenijih reaktivnih bojila u završnoj obradi tekstilija. Hidrolizirano bojilo u kupelji za bojadisanje nije moguće ponovno koristiti te ga je stoga nakon obrade potrebno ukloniti iz otpadnih voda. Česti postupci koji se koriste za uklanjanje bojila su kemijska oksidacija i biološka mineralizacija. Reaktivno bojilo Reactive Black 5 je diazo bojilo koje se može obezbojiti fakultativnim bakterijama, bakterijama koje uklanjaju sulfate i nekim aerobnim gljivicama.

Mineralizacija pomoću mikroorganizama pokazala se teško izvedivom jer razgradni produkti tijekom mineralizacije mogu biti toksični za mikroorganizme. Napredni oksidacijski procesi (engl. advanced oxidation processes, AOP) obećavajuća su alternativa za obezbojavanje i mineralizaciju bojila Reactive Black 5, kao zaseban proces i u kombinaciji s aerobnom biorazgradnjom. Štoviše, potpuna mineralizacija može se često postići primjenom oksidacijskih sredstava kao što su ozon ili vodikov peroksid uz korištenje ultraljubičastog (UV) svjetla. Napredni oksidacijski procesi temelje se na generaciji hidroksilnih ($\text{OH}\cdot$) radikala u vodenoj otopini [4], a prikazani na sl. 4.

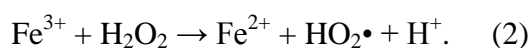
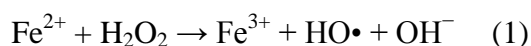


Sl. 4. Prikaz naprednih oksidacijskih procesa [9]

2.2.2. Oksidacija pomoću Fentonovog reagensa

Fenton je 1894. godine prvi opisao proces koji se događa između otopine željezovih(II) iona i vodikovog peroksida u kiselom mediju pri čemu nastaje hidroksilni radikal. Međutim, ukoliko se reakcija odvija bez prisustva svjetla onda je zapravo riječ o Haber–Weissovoj reakciji (1934. god.), jer su Haber i Weiss otkrili mehanizam te reakcije. Proces oksidacije pomoću Fentonovog reagensa koristi se kod pročišćavanja onečišćenih voda i tla. Za reakciju su potrebni oksidacijsko sredstvo (npr. vodikov peroksid i/ili kisik) te katalizator (određena sol ili oksid metala, obično željeza). Fentonova reakcija može se provoditi uz ili bez prisutnosti svjetlosti. Elektromagnetsko zračenje poboljšava razgradnju zagađivala tako što ubrzava redukciju željeza(III) u željezo(II). Reakcijama nastaju slobodni radikali koji mogu reagirati s većinom

organskih spojeva. Reakcije koje uključuju izrazito reaktivne hidroksilne radikale ($\bullet\text{OH}$), ili vrste slične hidroksilnim radikalima, najvažnije su i karakteristične su za sve napredne oksidacijske procese [10]. Hidroksilni radikal jedna je od najreaktivnijih poznatih kemijskih vrsta i po svojoj reaktivnosti svrstava se odmah iza elementarnog fluora. U većini primjena Fentonove reakcije, u reakciji sa vodikovim peroksidom mogu sudjelovati i ioni željeza(II) i željeza(III) jer oba ubrzavaju reakciju, a što je prikazano sljedećim jednadžbama kemijskih reakcija [11]:



Prednost ove metode je da su glavni reagensi, vodikov peroksid i soli željeza, relativno jeftini. Vodikov peroksid je relativno jednostavan za transport i rukovanje, a u razrijeđenom obliku je bezopasan za okoliš. Fentonova reakcija u svom izvornom (nemodificiranom) obliku učinkovita je samo u pH području 2–4, a obično najučinkovitija pri pH vrijednosti oko 2,8. Uporaba Fentonove reakcije može dovesti do potpune mineralizacije nekih organskih spojeva, pretvarajući ih u ugljikov dioksid, vodu i anorganske ione [10].

Na uspješnost razgradnje organskih zagađivala u otpadnoj vodi utječe nekoliko procesnih parametara: koncentracija željezovih iona i njihov naboj (Fe^{2+} ili Fe^{3+}), koncentracija vodikovog peroksida, pH vrijednost, temperatura i vrijeme trajanja reakcije. Minimalna koncentracija željezovih iona dovoljna da se reakcija provede u razumnom vremenskom razdoblju bez obzira na koncentraciju organskog spoja obično iznosi od 3 do 15 mg dm^{-3} , uz omjer željezovih iona prema organskom spoju 1 : 10 – 1 : 50. Vrijednosti Fentonovog omjera, odnosno omjera masa željeza i vodikovog peroksida obično iznose između 1 : 5 do 1 : 25 [11]. U praksi, većina komercijalnih primjena Fentonove reakcije provodi se na temperaturi između 20 i 40 °C. Porastom temperature raste i brzina reakcije, ali ukoliko temperatura iznosi više od 40–50 °C učinkovitost reakcije se smanjuje zbog ubrzanog raspada vodikovog peroksida na kisik i vodu. Vrijeme potrebno za završetak Fentonove reakcije ovisi o mnogim gore navedenim čimbenicima, no ponajviše o koncentraciji katalizatora i sastavu otpadne vode, tj. svojstvima i koncentraciji zagađivala. Za razgradnju jednostavnijih organskih tvari, npr. oksidaciju fenola koncentracije manje od

250 mg dm⁻³ tipično vrijeme reakcije je 30 do 60 minuta. Za složenija zagađivala, ili ona veće koncentracije reakcija može potrajati i nekoliko sati [11].

2.3. REAKTIVNA BOJILA

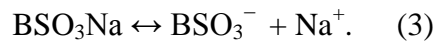
Otpadne vode tekstilne industrije najčešće nastaju nakon procesa bojadisanja ili tiska, a u sebi mogu sadržavati različite otopljene tvari i plinove, ali i nečistoće i bojila [12]. Bojila su organski spojevi koji imaju sposobnost obojati tekstiliju na način da se na nju vežu fizikalnim ili kemijskim vezama. Sadrže skupine koje mogu stvoriti kovalentnu vezu između ugljikova ili fosforova atoma bojila i atoma kisika, dušika ili sumpora u hidroksilnoj, amino ili tiolnoj funkcionalnoj skupini tekstilija [13]. Bojila možemo podijeliti na prirodna i umjetna, a većina su topljiva u vodi (sl. 5). Prirodna bojila dobivena su iz mineralnog, biljnog ili životinjskog izvora, slabo su učinkovita i skupa. Umjetna bojila nastaju organskim sintezama kemijske industrije, jeftina su i velike su učinkovitosti.



Sl. 5. Prikaz difuzije bojila u vodi [14]

Supstantivnost se definira kao afinitet bojila prema tekstilnom supstratu i pokazatelj je ukupnog iskorištenja svakog bojila. Ona mora biti optimalna kako bi bojilo ravnomjerno penetriralo u tekstilno vlakno i kako bi se bojilo koje nije fiksirano moglo dobro isprati. Kod bojila velike supstantivnosti brzo dolazi do adsorpcije, difuzije u vlakno, a potom i do uspostavljanja ravnoteže. Reaktivna bojila su najčešće korištena bojila i vrlo su postojana, a ako su male supstantivnosti stvaraju kovalentne veze s

vlaknom na površini što otežava difuziju bojila u samo vlakno te zahtijevaju veći volumen kupelji [15]. Najčešće su natrijeve soli sulfo–kiseline, u vodi disociraju i imaju dobru topljivost te stvaraju kovalentnu vezu s funkcionalnim skupinama tekstilnog supstrata (–OH skupine kod pamuka, –OH, –SH, –NH₂ skupine kod proteinskih vlakana). Njihova disocijacija u vodi može se prikazati sljedećom jednadžbom kemijske reakcije:



Reaktivna bojila shematski se mogu prikazati na sljedeći način: **V – B – M – R – X**, pri čemu simboli predstavljaju:

- V – skupinu koja omogućuje topljivost bojila u vodi (najčešće –SO₃Na, –COONa)
- B – obojeni dio molekule (kromogen)
- M – most koji povezuje kromogen i reaktivnu skupinu (najčešće –SO₂, –NHCO–, –NH–)
- R – reaktivnu skupinu koja ima sposobnost da se kovalentnim vezama veže s nukleofilnim skupinama tekstilnog supstrata
- X – nukleofilna (odlazeća) skupina, najčešće atom (–F, –Cl, –Br) ili ester hidroksietilsulfonske kiseline.

Za reaktivnost samog bojila zaslužni su kromogen, most i reaktivna skupina. Kromogen je osnovni dio molekule bojila koji se sastoji od auksokroma i kromofora. Kromofor je zaslužan za obojenost, a sastoji se od nezasićenih skupina (npr. nitro, azo, nitrozo i karbonilna). Auksokrom je dio koji se sastoji od hidroksilnih, karboksilnih ili amino skupina [15]. Veći broj tih skupina znači i veću topljivost u vodi. Reaktivnost reaktivnih bojila odgovorna je za nastajanje i stabilnost kovalentne veze bojilo–vlakno, te ovisi o kemijskoj i prostornoj građi molekule bojila, a posebice o reaktivnoj skupini. Reaktivne skupine bojila imaju različite mehanizme reakcije s nukleofilnim skupinama tekstilnog supstrata. Najzastupljenije su skupine koje reagiraju prema mehanizmu nukleofilne–bimolekularne adicijsko–eliminacijske supstitucije te skupine koje reagiraju prema mehanizmu nukleofilne adicije [16]. Prvo trgovačko reaktivno bojilo Remalan, proizvedeno 1952. godine, bilo je namijenjeno za bojadisanje vune, dok je Procion Orange MX–G bilo prvo trgovačko reaktivno bojilo za bojadisanje celuloze. Daljnjim razvojem reaktivnih bojila nastala su bifunkcionalna reaktivna bojila koja imaju dvije reaktivne skupine. Samim time imaju veći stupanj fiksiranja, a daljnjim

istraživanjima razvijaju se reaktivna bojila koja imaju veći stupanj iscrpljenja, a istovremeno su ekološki prihvatljiva. Zbog kompleksnosti samog procesa bojadisanja postoji svega tridesetak trgovačkih reaktivnih bojila.

2.3.1. Bojadisanje reaktivnim bojilima

Bojadisanje je proces nanošenja bojila na tekstilni materijal. U vidu kinetike, proces bojadisanja se odvija u tri faze. Prva faza uključuje adsorpciju bojila na površinu vlakna, u drugoj fazi bojilo prodire u unutrašnjost vlakna (difuzija) i treća faza podrazumijeva stvaranje kovalentne veze bojilo–vlakno, odnosno fiksiranje bojila na vlakno. Vođenje procesa bojadisanja celuloznih vlakana provodi se u dva kontrolirana stupnja [17]:

- prvi stupanj – početna faza bojadisanja koja se provodi u neutralnom mediju
- drugi stupanj – bojadisanje uz dodatak alkalija gdje dolazi do vezivanja bojila na vlakno.

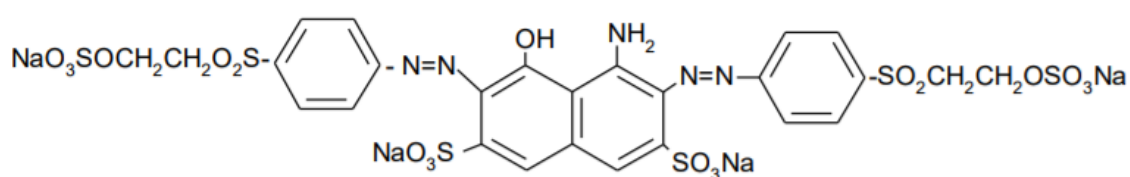
Bojila koja se vežu nukleofilnom supstitucijom su vrlo reaktivna, pa se stoga bojadišu na niskim temperaturama. Nukleofilna supstitucija bazira se na reakciji nukleofilnih skupina vlakana ($-OH$, $-COOH$) s elektrofilnim centrima reaktivnih bojila. Osim tekstilnih vlakana, isti nukleofilni karakter ima i voda, odnosno hidroksidni ion koji reagira s reaktivnim bojilom po istom principu te dolazi do hidrolize, konkurentne reakcije koja je odvija usporedno sa reakcijom fiksiranja [16]. Hidrolizirano bojilo nije povoljno za fazu fiksiranja jer više ne može reagirati s aktivnim skupinama vlakna te takvo bojilo ima malu postojanost. Kako bi se postigao najviši stupanj iscrpljenja reaktivnog bojila, potrebno je podesiti brzinu reakcije. Dvije osnovne veličine koje su bitne za brzinu reakcije su konstanta brzine reakcije fiksiranja k_f i konstanta brzine reakcije hidrolize k_h . Da bi bojilo reagiralo do kraja procesa bojadisanja smatra se da konstanta brzine reakcije fiksiranja mora biti puno veća od konstante brzine reakcije hidrolize.

Parametri koji utječu na stupanj iscrpljenja bojila su:

- pH
- temperatura
- koncentracija elektrolita
- afinitet bojila

- omjer kupelji
- priroda vlakna.

Povećanjem pH vrijednosti kupelji povećava se brzina reakcije s celulozom. Optimalna vrijednost pH u procesu bojadisanja reaktivnim bojilima je između 9,5 i 10,5. Ako je pH vrijednost veća od 10,5 tada dolazi do smanjenja stupnja iscrpljenja i fiksiranja. Reaktivno bojilo Reactive Black 5 korišteno u ovom radu posjeduje četiri sulfonske skupine te ga karakterizira velika topljivost i mala supstantivnost, sl. 6.



Sl. 6. Strukturna formula reaktivnog bojila Reactive Black 5 [16]

Velika količina reaktivnih bojila koja su zaostala u otpadnim vodama, imaju visoku ili nisku pH vrijednost, visoku temperaturu i veliku koncentraciju ($10\text{--}200\text{ mg dm}^{-3}$). Godišnje se proizvede oko 700 tisuća tona bojila, od kojih je velika količina vrlo stabilna zbog zahtjeva prilikom procesa bojadisanja, a procjenjuje se da se nakon procesa bojadisanja 10–15% bojila otpušta u okoliš [18].

2.4. KEMIJSKA KINETIKA

Kemijska kinetika je dio fizikalne kemije koji proučava brzinu kemijske reakcije i mehanizam po kojem se ona odvija. Brzina reakcije je proporcionalna koncentracijama reaktanata, a ta ovisnost se izražava redom reakcije, odnosno zbrojem eksponenata koncentracija reaktanata, i određuje se eksperimentalno. Na temelju izmjerenog reda reakcije pretpostavlja se mehanizam reakcije, tj. slijed elementarnih procesa na molekularnoj razini koji dovode do zapažene makroskopske kemijske promjene.

Brzina kemijske reakcije ovisi o raznim čimbenicima kao što su koncentracija reaktanata, površina reaktanata, sterički faktor, utjecaj svjetlosti, priroda reaktanata i dr. Brzine reakcije jako ovisi o temperaturi i s povećanjem temperature povećava se dva do tri puta te se stoga istražuje kod konstantne temperature. Također, kemijske reakcije se, poznato je, mogu znatno ubrzati pomoću katalizatora koji može biti dispergirani u

reakcijskom sustavu (homogena kataliza) ili može činiti zasebnu fazu (heterogena kataliza) [19].

2.4.1. KINETIČKI MODELI FENTONOVE REAKCIJE

Osnovni kinetički modeli koji se koriste za Fentonovu reakciju obezbojavanja bojila su kinetički model prvog i drugog reda, koji se mogu izraziti matematičkim izrazima (1) i (2):

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 \cdot c \quad (1)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k_2 \cdot c^2 \quad (2)$$

pri čemu je:

c – koncentracija bojila,

t – vrijeme reakcije,

k_1 i k_2 – kinetičke konstante prvog i drugog reda.

Integriranjem navedenih matematičkih izraza dobivaju se sljedeći izrazi [20, 21]:

$$\frac{c_t}{c_0} = e^{-k_1 \cdot t} \quad (3)$$

$$\frac{c_t}{c_0} = \frac{1}{1 + c_0 \cdot k_2 \cdot t} \quad (4)$$

pri čemu je:

c_0 – početna koncentracija bojila [mg dm^{-3}],

c_t – koncentracija bojila zaostalog nakon vremena t [mg dm^{-3}],

t – vrijeme reakcije [min],

k_1 – kinetička konstanta prvog reda [min^{-1}],

k_2 – kinetička konstanta drugog reda [$\text{dm}^3 \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$].

Linearizirani izrazi ova dva kinetička modela dani su matematičkim izrazima (5) i (6):

$$\ln \left(\frac{c_0}{c_t} \right) = k_1 \cdot t \quad (5)$$

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + k_2 \cdot t \quad (6)$$

Ova dva kinetička modela su primjenjiva ako matematički izrazi (5) i (6) daju linearan odnos $\ln(c_0/c_t)$ u ovisnosti o vremenu (t), odnosno $1/c_t$ u ovisnosti o vremenu (t). Tada

se iz koeficijenta pravca mogu izračunati kinetičke konstante prvog reda k_1 i drugog reda k_2 . Dodatno, vrijednost $1/c_0$ može se izračunati iz odsječka na ordinati matematičkog izraza (6).

Za eksperimentalne podatke obezbojavanja bojila može se primijeniti i kinetički model Chan i Chu [22] definiran sljedećim matematičkom izrazom:

$$\frac{c_t}{c_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma \cdot t} \quad (7)$$

pri čemu je:

ρ – konstanta koja se odnosi na kinetiku reakcije [min],

σ – konstanta koja se odnosi na kapacitet oksidacije.

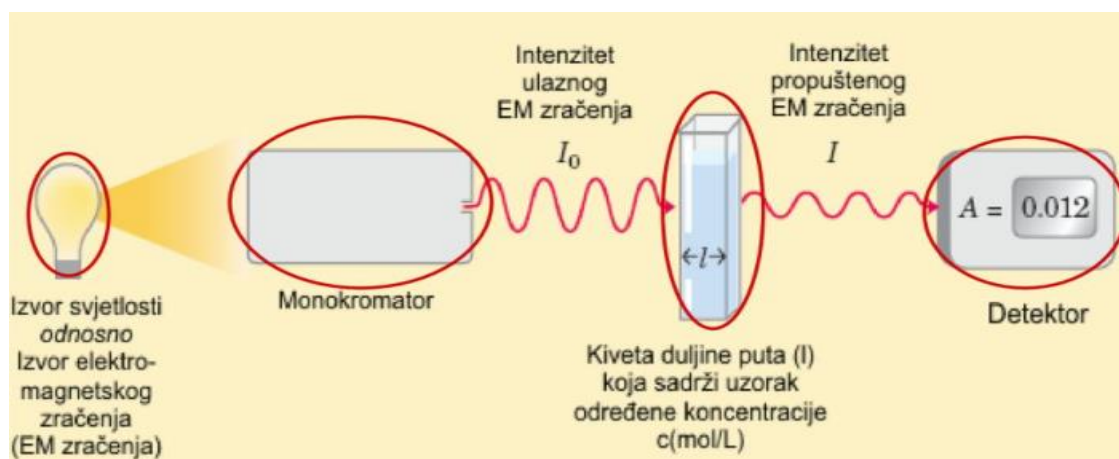
Konstante $1/\rho$ [min^{-1}] i $1/\sigma$ predstavljaju početnu brzinu uklanjanja bojila i maksimalan kapacitet oksidacije Fentonove reakcije. Kako bi se izračunale konstante iz matematičkog izraza (7) on se mora linearizirati što je dano sljedećim matematičkim izrazom:

$$\frac{t}{1 - c_t/c_0} = \rho + \sigma \cdot t \quad (8)$$

Grafičkim prikazom [$t/(1-(c_t/c_0))$] u ovisnosti o vremenu (t), ukoliko je odnos linearan, može se izračunati σ iz koeficijenta pravca i ρ iz odsječka na ordinati.

2.5. SPEKTROMETRIJA

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja se bavi mjerenjem elektromagnetskog zračenja fizičkih sustava s kojim reagiraju ili ga stvaraju [23]. Pomoću spektrometrije precizno se mogu izmjeriti valna duljina, frekvencija i valni broj elektromagnetskog zračenja ili kinetička energija izbačenih ili preostalih nabijenih čestica. Za razliku od valne duljine i frekvencije, znatno slabije se mogu izmjeriti intenzitet zračenja i struja nabijenih čestica. Prikaz principa rada spektrometra prikazan je na sl. 7.



Sl. 7. Prikaz principa rada spektrometra [24]

Spektrometrija se ubraja u najvažnije instrumentalne tehnike kemijske analize jer se iz određenih podataka mogu dobiti kvalitativne i kvantitativne informacije analiziranih uzoraka. Apsorpcijska spektrometrija temelji se na sposobnosti iona, atoma i molekula da apsorbiraju zračenje. Količina apsorbiranog zračenja je kvantitativna mjera za koncentraciju apsorbirajuće tvari, a apsorbirana energija zračenja može se izraziti na dva načina:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (9)$$

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (10)$$

pri čemu su:

h – Planckova konstanta, koja iznosi $6,626 \cdot 10^{-34}$ J s, a

ν – frekvencija zračenja (s^{-1}).

Apsorbirana je energija jednaka razlici energije elektrona na višem i nižem energetskeg nivou (Bohrovo pravilo frekvencije). Apsorpcijska spektrometrija monokromatskog zračenja odvija se u ultraljubičastom (UV) i vidljivom području spektra, od 190–1000 nm [25]. Koristi se za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih komponenti u otopini. Boja otopine ovisi o vrsti prisutne tvari u otopini, odnosno njezinoj građi. Organske komponente mogu apsorbirati svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra. Koncentracija analizirane tvari može se izraziti pomoću Beer – Lambertovog zakona:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (11)$$

pri čemu je:

A – apsorbancija,

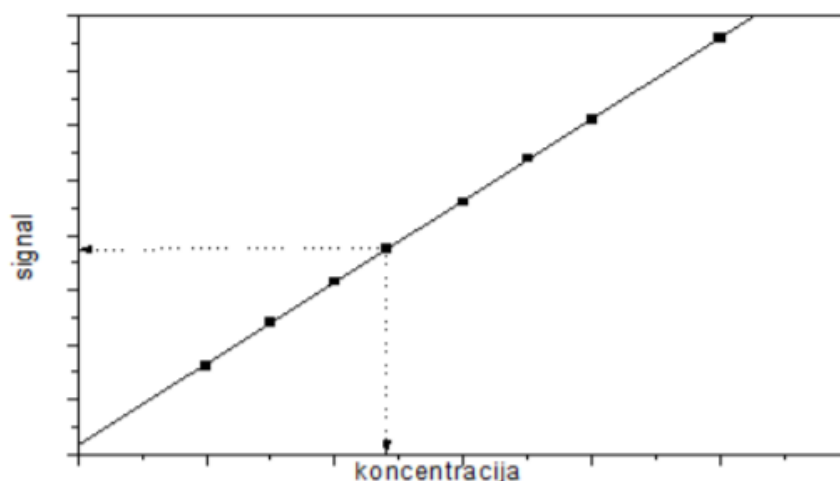
ε – molarni apsorpcijski koeficijent [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$],

b – debljina sloja koji apsorbira [cm],

c – koncentracija otopine [mol dm^{-3}].

2.5.1. BAŽDARNI DIJAGRAM

Baždarni dijagram je prikaz ovisnosti niza koncentracija analita o odzivu analitičkog instrumenta. Baždarni dijagrami se izrađuju tako da se pripremi otopina ispitivane tvari različitih koncentracija. Takvi standardi za baždarenje mjere se pogodnim analitičkim instrumentom pri istim uvjetima kao što se mjeri i nepoznata količina analita u nekom uzorku. Nakon što se jednom izradi baždarni pravac, koncentracija analita u bilo kojem uzorku može se grafički očitati iz pravca, kao što je prikazano na sl. 8.



Sl. 8. Baždarni dijagram

Uz baždarni pravac bitno je uključiti i vrijednost slijepa probe. Slijepa proba sadrži ista otapala i reagense kao i standardi za baždarenje, ali ne sadrži tvar koju se određuje [26].

Jednadžba baždarnog pravca može se prikazati matematičkim izrazom:

$$y = ax + b \quad (12)$$

pri čemu su:

a – koeficijent smjera pravca,

b – odsječak na ordinati.

Bitno je napomenuti da kod baždarnog pravca os y predstavlja signal instrumenta (apsorbanciju), a os x koncentraciju. Stoga ova jednađba omogućuje da se koncentracija analita izračuna iz jednađbe pravca uz poznatu vrijednost apsorbanije.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Pribor

- 1) Odmjerne tikvice od $25 \text{ cm}^3 - 1000 \text{ cm}^3$
- 2) Trbušaste pipete od $1 \text{ cm}^3, 2 \text{ cm}^3, 5 \text{ cm}^3, 10 \text{ cm}^3$,
- 3) Graduirane pipete od 1 cm^3 i 5 cm^3
- 4) Propipeta
- 5) Čaša od $25 \text{ cm}^3 - 1000 \text{ cm}^3$
- 6) Kapaljka
- 7) Boca štrcaljka
- 8) Špatula
- 9) 2 stalka s 14 epruveta
- 10) Menzura od 500 cm^3
- 11) Aluminijska folija

3.2. Kemikalije

- 1) Reaktivno bojilo Everzol Black B (Everlight Chemical Industrial Corp.);
kemijska formula $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$; valna duljina apsorpcijskog maksimuma,
 $\lambda_{\text{maks.}}=598 \text{ nm}$
- 2) Standardna puferska otopina, $\text{pH} = 4,01 \pm 0,01$ pri 25°C ; Mettler Toledo
- 3) Standardna puferska otopina, $\text{pH} = 7,00 \pm 0,01$ pri 25°C ; Mettler Toledo
- 4) Standardna puferska otopina, $\text{pH} = 9,21 \pm 0,01$ pri 25°C ; Mettler Toledo
- 5) Sumporna kiselina, Fisher, $w = 96 \%$
- 6) Vodikov peroksid, Gram-Mol, $w = 30 \%$
- 7) Standardna otopina željeza, Hach, $c = 1000 \pm 10 \text{ mg dm}^{-3}$
- 8) Puffer $\text{pH}=12$ koji se pripremi na sljedeći način: pomiješa se 100 cm^3 otopine natrijeva hidrogenfosfata (Na_2HPO_4) koncentracije $c=0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ i $53,8 \text{ cm}^3$ otopine natrijeva hidroksida (NaOH) koncentracije $c=0,1 \text{ mg dm}^{-3}$; toj otopini se dodaje uz kontinuirano miješanje 50 cm^3 otopine kalijeva klorida (KCl) koncentracije $c=0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ te potom otopina natrijeva hidroksida (NaOH) koncentracije $c=0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ (približno 12 cm^3) dok pH otopine ne iznosi 12,00.

3.3. Mjerni i ostali uređaji

1) Spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer

Spektrofotometar Lambda 20 je dvozračni uređaj s optičkom refleksijskom mrežicom, valnog područja 190 – 1100 nm. Uređaj ima fotodiodu kao detektor i dva izvora zračenja, halogeni za vidljivi dio spektra i deuterijski za ultraljubičasti dio spektra, sl. 9.



Sl. 9. Spektrofotometar Lambda 20

Uvjeti mjerenja:

- 1) Određivanje apsorpcijskog maksimuma:
 - a) Početna valna duljina: 200 nm
 - b) Konačna valna duljina: 700 nm
 - c) 2 staklene kivete; radna i referentna
 - d) Brzina: 250 nm/min
 - e) Veličina pukotine: 2 nm
- 2) Izrada baždarnе krivulje i određivanje nepoznate koncentracije bojila u otopini:
 - a) Početna valna duljina: 200 nm
 - b) Konačna valna duljina: 700 nm
 - c) 2 staklene kivete; radna i referentna
 - d) Brzina: 250 nm/min
 - e) Veličina pukotine: 2 nm
 - f) Valna duljina: 598 nm

2) pH metar ProLab 3000 pH/ISE, SI Analytics i magnetska miješalica MR Hei-Standard, Heidolph



Sl. 10. pH metar i magnetska miješalica

3) Analitička vaga AB204 – S, Mettler Toledo



Sl. 11. Analitička vaga

3.4. Postupak ispitivanja

U ovom radu korišteno je bojilo Reactive Black 5 koncentracije $c_0 = 200 \text{ mg dm}^{-3}$. Pripremljen je 1 dm^3 otopine bojila u odmjerne tikvici (s deioniziranom vodom) te je menzurom odmjerenom 800 cm^3 otopine i prebačeno u reaktor pri $28 \pm 3^\circ \text{ C}$. Uz kontinuirano miješanje (magnetska miješalica, brzina okretaja 250 min^{-1}) pH vrijednost otopine je podešana na $\text{pH}=3,00$ dokapavanjem otopine sumporne kiseline koncentracije $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Reaktor je zaštićen od elektromagnetskog zračenja, s naglaskom na UV dio spektra, pomoću aluminijske folije te je potom u reaktor pipetom

dodana koncentrirana otopina vodikovog peroksida ($w = 30 \%$) kako bi koncentracije otopina vodikovog peroksida iznosile $c_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, 75 mg dm^{-3} i 100 mg dm^{-3} (0,12, 0,18 ili 0,24 cm^3). Nakon dodatka vodikovog peroksida ne dolazi do promjena u intenzitetu obojenja otopine bojila. Nakon miješanja od nekoliko minuta dodaje se pipetom standardna otopina željeza kako bi koncentracije otopina željezovih(III) iona bile $c_0 = 1 \text{ mg dm}^{-3}$, 3 mg dm^{-3} i 5 mg dm^{-3} (0,8, 2,4 ili 4 cm^3) i kako bi započela Fentonova reakcija nastanka radikala koji razgrađuju bojilo. Nakon određenih vremenskih perioda, od 30 sekundi do 60 minuta, otpipetirano je 5 cm^3 reakcijske smjese koja se u svrhu zaustavljanja Fentonove reakcije, a prije mjerenja apsorbancije, ispušta u epruvetu u kojoj se nalazi 5 cm^3 pufera vrijednosti $\text{pH}=12$. Otopina u epruveti se promiješa te se mjeri apsorbancija na spektrofotometru pri $\lambda_{\text{maks.}}=598 \text{ nm}$. Također, kako bi se ustanovio utjecaj UV zračenja na Fentonovu reakciju, za početnu koncentraciju vodikovog peroksida od $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$ i koncentraciju standardne otopine željeza koncentracije $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$, pokus je izveden bez zaštitne aluminijske folije i pod utjecajem direktnog sunčevog zračenja.

S obzirom da je 5 cm^3 otopine iz reaktora nakon svakog vremenskog perioda dodano istom volumenu otopine pufera koncentracija izračunata iz baždarnog dijagrama (c) pomnožena je s faktorom razrijeđenja (f_R):

$$c_t = c \cdot f_R \quad (13)$$

pri čemu je:

c – koncentracija bojila izračunata iz baždarnog dijagrama [mg dm^{-3}],

c_t – koncentracija bojila nakon vremena t [mg dm^{-3}],

f_R – faktor razrijeđenja, $f_R = 2$.

Iz vrijednosti koncentracije bojila nakon vremena t (c_t) i početne koncentracije bojila (c_0) koja iznosi $c_0 = 200 \text{ mg dm}^{-3}$, može se izračunati učinak obezbojavanja ($U_{\text{ob.}} / \%$) prema sljedećem matematičkom izrazu:

$$U_{\text{ob.}} = \left(\frac{c_0 - c_t}{c_0} \right) \times 100. \quad (14)$$

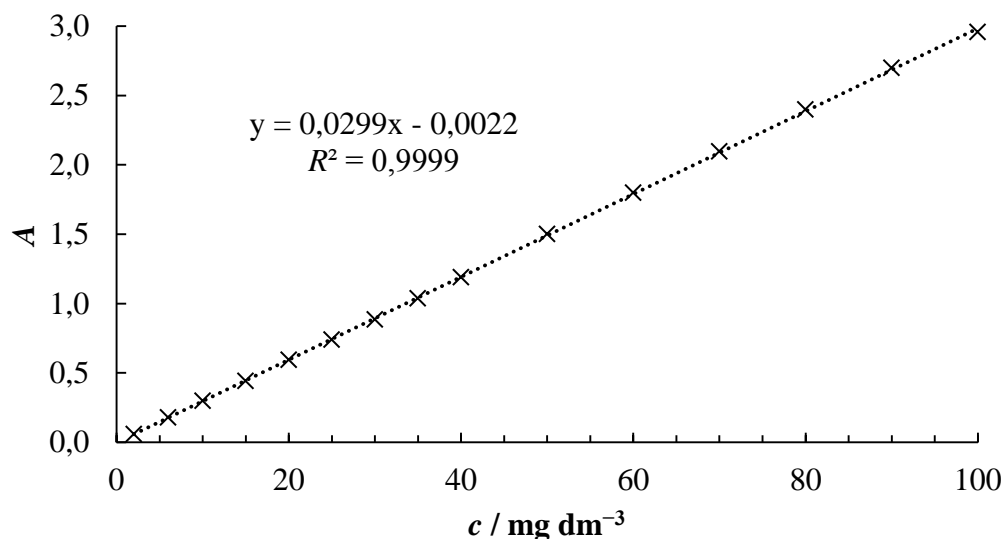
4. REZULTATI RADA I RASPRAVA

4.1. Izrada baždarnog dijagrama

Za izradu baždarnog dijagrama pripravljene su vodene otopine bojila Reactive Black 5 (RB 5) koncentracija $c = 2 - 100 \text{ mg dm}^{-3}$. Veća koncentracija bojila (sve do $c = 100 \text{ mg dm}^{-3}$) odabrana je za izradu baždarnog dijagrama kako bi se utvrdilo je li kod te koncentracije bojila odnos apsorbancije i koncentracije linearan. Pri valnoj duljini apsorpcijskog maksimuma, $\lambda_{\text{maks.}}=598 \text{ nm}$, izmjerene vrijednosti apsorbancija za različite koncentracije bojila navedene su u tab. 1. Baždarni dijagram za te vrijednosti prikazan je na sl. 12, gdje se može uočiti linearna ovisnost apsorbancije o koncentraciji, a što je potvrđeno i vrijednošću koeficijenta korelacije koji iznosi $R^2 = 0,9999$.

Tab. 1: Izmjerene vrijednosti apsorbancije bojila RB5 za koncentracije $c=2-100 \text{ mg dm}^{-3}$

$c / \text{mg dm}^{-3}$	A
2	0,0596
6	0,1788
10	0,2986
15	0,4427
20	0,5933
25	0,7393
30	0,8852
35	1,0380
40	1,1893
50	1,5009
60	1,7998
70	2,0964
80	2,3991
90	2,6983
100	2,9567



Sl. 12. Baždarni dijagram bojila RB5 za koncentracije $c=2-100 \text{ mg dm}^{-3}$

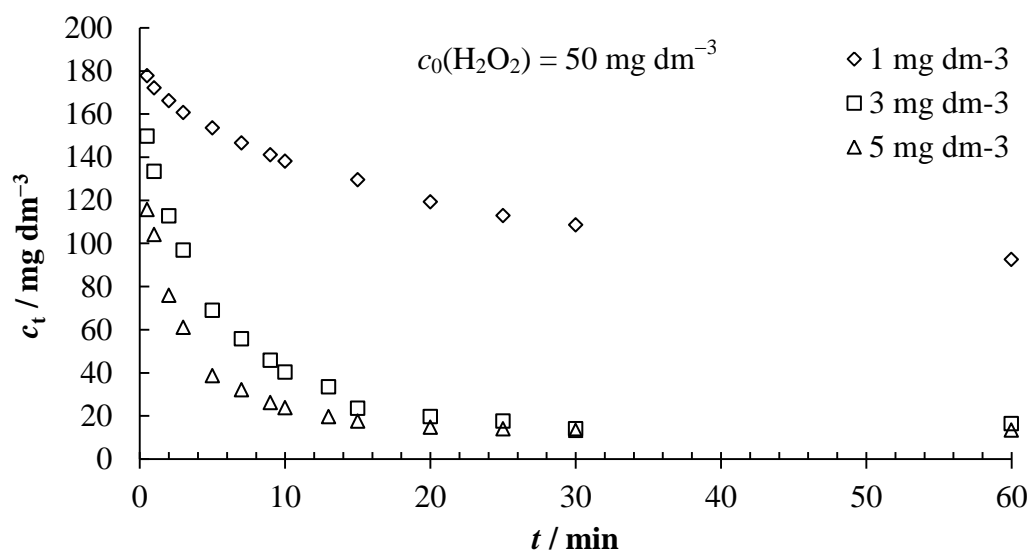
4.2. Utjecaj koncentracije željeza na obezbojavanje bojila RB5

Nakon provedene Fentonove reakcije uz primijenjenu početnu koncentraciju vodikovog peroksida od $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ i standardne otopine željeza u koncentracijama od $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$, 3 mg dm^{-3} i 5 mg dm^{-3} za svako pojedino vrijeme reakcije izmjerene su vrijednosti apsorbancije na spektrofotometru te su iz jednadžbe pravca (baždarnog dijagrama) izračunate vrijednosti koncentracije bojila (c). Iz matematičkog izraza (13) potom su izračunate koncentracije bojila nakon vremena t (c_t) koje su navedene u prilogu, tab. P1 do P3, a usporedni rezultati za početnu koncentraciju vodikovog peroksida $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ dani su u tab. 2 i prikazani na sl. 13.

Iz podataka danih u tab. 2 i prikazanih na sl. 13 vidljivo je, prema očekivanju, kako se koncentracija bojila RB5 s vremenom Fentonove reakcije smanjuje, ali različito ovisno o koncentraciji željezovih(III) iona. Za koncentraciju željezovih(III) iona $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ smanjenje koncentracije bojila zaostalog u otopini značajno je manje u odnosu na ono za veće koncentracije željezovih(III) iona, sl. 13. U vremenu od 30 s do 60 minuta koncentracija zaostalog bojila nakon reakcije smanjila se samo za približno 50 %, od vrijednosti $177,7 \text{ mg dm}^{-3}$ do vrijednosti $92,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (tab. 2). To je primijećeno i u intenzitetu obojenja otopine, jer je ona i dalje bila intenzivno obojena.

Tab. 2: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$; $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1, 3 \text{ i } 5 \text{ mg dm}^{-3}$

t / min	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$		
	$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$
0,5	177,7	149,7	115,7
1	172,1	133,4	104,2
2	166,2	112,7	76,0
3	160,7	96,9	61,1
5	153,5	68,9	38,7
7	146,6	55,8	32,1
9	141,2	45,9	26,2
10	138,1	40,3	23,9
13	123,8	33,4	19,7
15	129,6	23,6	17,6
20	119,3	19,7	14,7
25	113,0	17,7	14,1
30	108,5	14,1	13,3
60	92,5	16,4	13,4



Sl. 13. Ovisnost koncentracije bojila RB5 (c_t) o vremenu (t) tijekom Fentonove reakcije za različite koncentracije željeza uz početnu koncentraciju vodikovog peroksida $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$

Povećanjem koncentracije željezovih(III) iona sa $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ na $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$ značajno se smanjuje koncentracija bojila u otopini nakon reakcije, dok je razlika između rezultata dobivenih za koncentracije željezovih(III) iona $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$ i 5 mg dm^{-3} u početku veća, a potom se smanjuje i nakon približno 20 minuta Fentonove reakcije koncentracije bojila u otopini praktički se izjednače.

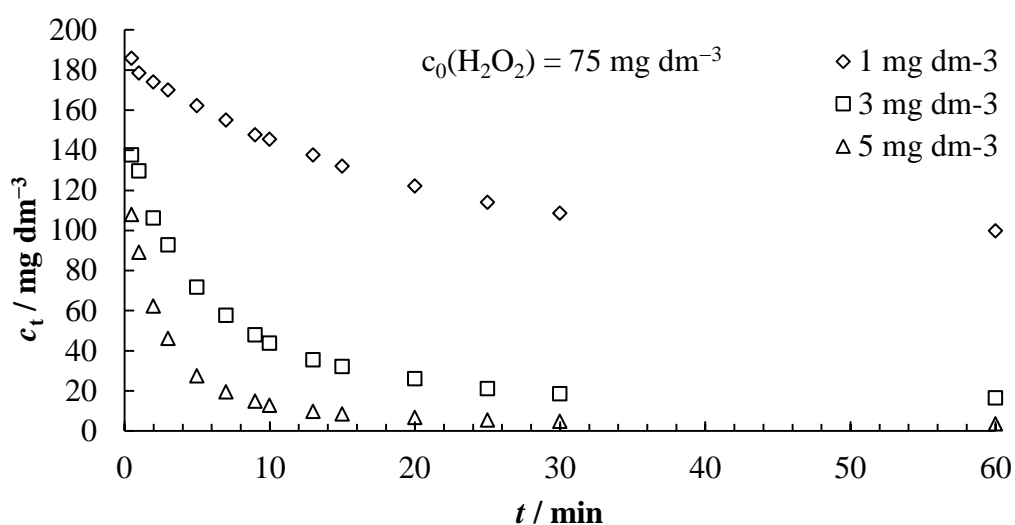
Iz jednadžbe pravca i matematičkog izraza (13) izračunate su vrijednosti koncentracije zaostalog bojila za svako pojedino vrijeme reakcije (c_t) i sve koncentracije željezovih(III) iona za početnu koncentraciju vodikovog peroksida $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$ (prilog, tab. P4 do P6). Usporedni rezultati dani su u tab. 3.

Tab. 3: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$; $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1, 3 \text{ i } 5 \text{ mg dm}^{-3}$

t / min	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$		
	$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$
0,5	185,8	137,6	107,8
1	178,4	129,6	89,0
2	174,0	106,2	62,2
3	170,0	92,6	46,0
5	162,2	71,6	27,4
7	155,0	57,6	19,4
9	147,6	47,8	14,8
10	145,4	43,6	12,8
13	137,6	35,4	9,6
15	132,0	32,0	8,4
20	122,0	26,0	6,6
25	114,0	21,0	5,4
30	108,4	18,4	4,8
60	99,8	16,4	3,4

Povećanjem koncentracije vodikovog peroksida sa $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ na $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$, uz početnu koncentraciju željezovih(III) iona $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ i 3 mg dm^{-3} vrijednosti koncentracija bojila nakon reakcije neznatno se smanjuju (tab. 2 i 3). Na sl. 14 ponovno se može uočiti velika razlika u koncentraciji bojila nakon reakcije za koncentraciju željezovih(III) iona od $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ i

3 mg dm⁻³, a najizraženija promjena između dvije primijenjene koncentracije vodikovog peroksida, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ i 75 mg dm^{-3} , mogu se uočiti za koncentraciju željezovih(III) iona od $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$ (tab. 3 i sl. 14). Naime, smanjenje koncentracije nakon reakcije u prvih 20 minuta značajno je veće, što znači i da je brzina Fentonove reakcije veća. Također, koncentracija zaostalog bojila nakon 60 minuta za početnu koncentraciju vodikovog peroksida $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ iznosi 13,4 mg dm⁻³, dok za početnu koncentraciju $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$ iznosi 3,4 mg dm⁻³.

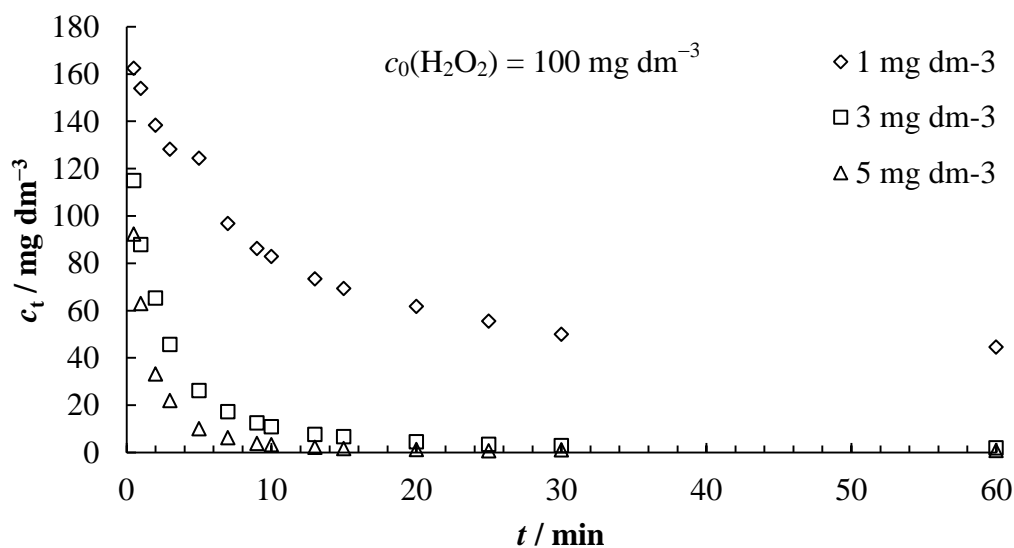


Sl. 14. Ovisnost koncentracije bojila RB5 (c_t) o vremenu (t) tijekom Fentonove reakcije za različite koncentracije željeza uz početnu koncentraciju vodikovog peroksida $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$

S obzirom da je primijećeno da povećanje početne koncentracije vodikovog peroksida pozitivno utječe na obezbojavanje bojila Reactive Black 5, načinjen je pokus pod istim uvjetima uz početnu koncentraciju vodikovog peroksida od $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$. Izmjerene vrijednosti apsorbancije na spektrofotometru te izračunate vrijednosti koncentracije iz baždarnog dijagrama i matematičkog izraza (13) za svako pojedino vrijeme reakcije dane su u prilogu, tab. P7 do P9. Usporedni rezultati za tu povišenu početnu koncentraciju vodikovog peroksida i za sve tri koncentracije željezovih(III) iona dani su u tab. 4 i prikazani na sl. 15.

Tab. 4: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$; $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1, 3 \text{ i } 5 \text{ mg dm}^{-3}$

t / min	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$		
	$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$
0,5	162,4	115,0	92,4
1	154,0	87,8	63,0
2	138,4	65,4	33,2
3	128,2	45,6	22,0
5	124,4	26,2	10,2
7	96,8	17,2	6,2
9	86,2	12,4	3,8
10	82,8	10,8	3,2
13	73,4	7,6	2,2
15	69,4	6,6	1,6
20	61,8	4,4	1,2
25	55,6	3,4	0,8
30	50,0	2,8	1,2
60	44,6	1,8	0,8



Sl. 15. Ovisnost koncentracije bojila RB5 (c_t) o vremenu (t) tijekom Fentonove reakcije za različite koncentracije željeza uz početnu koncentraciju vodikovog peroksida $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$

Vodikov peroksid koncentracije $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ uzrokuje značajno smanjenje koncentracije zaostalog bojila RB5 nakon Fentonove reakcije, jer se ona odvija

značajno većom brzinom (tab. 4). To se može uočiti iz strmijih krivulja ovisnosti koncentracije bojila nakon reakcije o vremenu, čak i za početnu koncentraciju željezovih(III) iona $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$, sl. 15. Također, koncentracija bojila za primijenjenu početnu koncentraciju željezovih(III) iona od $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$ i 5 mg dm^{-3} gotovo je jednaka već nakon 20-tak minuta. Stoga se može zaključiti da je za učinkovito obezbojavanje bojila RB5 potrebna neka minimalna koncentracija vodikovog peroksida i željezovih(III) iona. Pokazalo se da je najpovoljniji omjer koncentracija vodikovog peroksida i željezovih(III) iona 20 : 1. Međutim, zadovoljavajući učinak obezbojavanja za tu koncentraciju bojila može se postići i uz koncentraciju željezovih(III) iona od $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$. To je važno jer ako se za Fentonovu reakciju utroši manje željezovih(III) iona potrošnja resursa je manja.

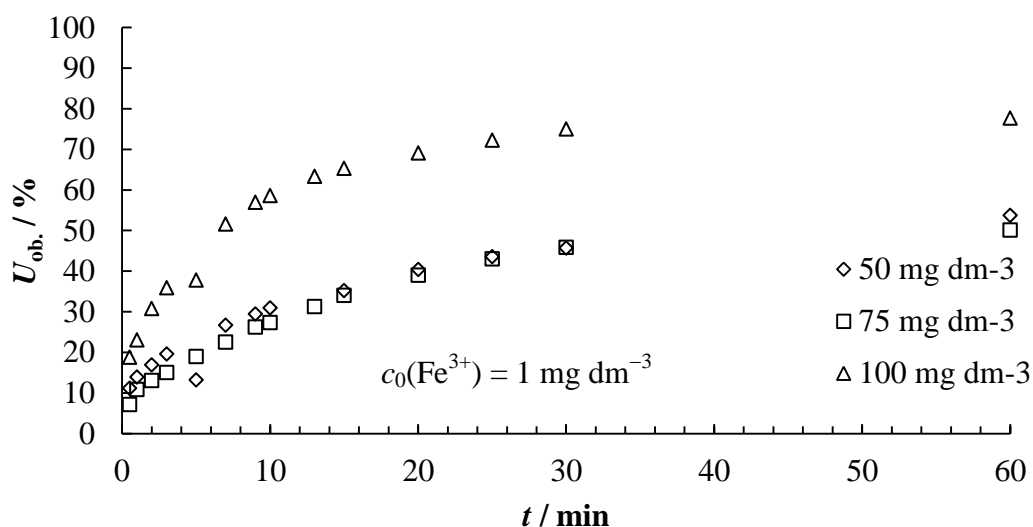
4.3. Utjecaj koncentracije vodikovog peroksida na obezbojavanje bojila RB5

Na temelju matematičkog izraza (14), poglavlje 3.4., izračunat je učinak obezbojavanja ($U_{ob.}$), a usporedni rezultati utjecaja početne koncentracije vodikovog peroksida na $U_{ob.}$ uz istu koncentraciju željezovih(III) iona, dan je u tab. 5–7 i sl. 16–18.

Tab. 5: Vrijednosti učinka obezbojavanja ($U_{ob.}$) bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50, 75 \text{ i } 100 \text{ mg dm}^{-3}$

t / min	$U_{ob.} / \%$		
	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$
0,5	11,1	7,1	18,8
1	13,9	10,8	23,0
2	16,9	13,0	30,8
3	19,6	15,0	35,9
5	13,2	18,9	37,8
7	26,7	22,5	51,6
9	29,4	26,2	56,9
10	30,9	27,3	58,6
13	38,1	31,2	63,3
15	35,2	34,0	65,3
20	40,4	39,0	69,1
25	43,5	43,0	72,2
30	45,7	45,8	75,0
60	53,7	50,1	77,7

Za početnu koncentraciju željezovih(III) iona $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ podaci u tab. 5 pokazuju da ne postoji velika razlika između vrijednosti koncentracija zaostalog bojila RB5 u otopini nakon Fentonove reakcije za početne koncentracije vodikovog peroksida od $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ i 75 mg dm^{-3} (sl. 16). Povećanje početne koncentracije vodikovog peroksida na $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ uzrokuje značajno povećanje učinka obezbojavanja i vrijednosti se značajno razlikuju u odnosu na one za $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$ i 50 mg dm^{-3} . Usprkos činjenici da koncentracija željezovih(III) iona iznosi samo $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ učinak obezbojavanja za najveću koncentraciju vodikovog peroksida nakon 60 minuta iznosi 77,7 %, što je za približno 24, odnosno 28 % više nego za $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ i 75 mg dm^{-3} . To ponovno potvrđuje važnost odabira početne koncentracije vodikovog peroksida u Fentonovoj reakciji.

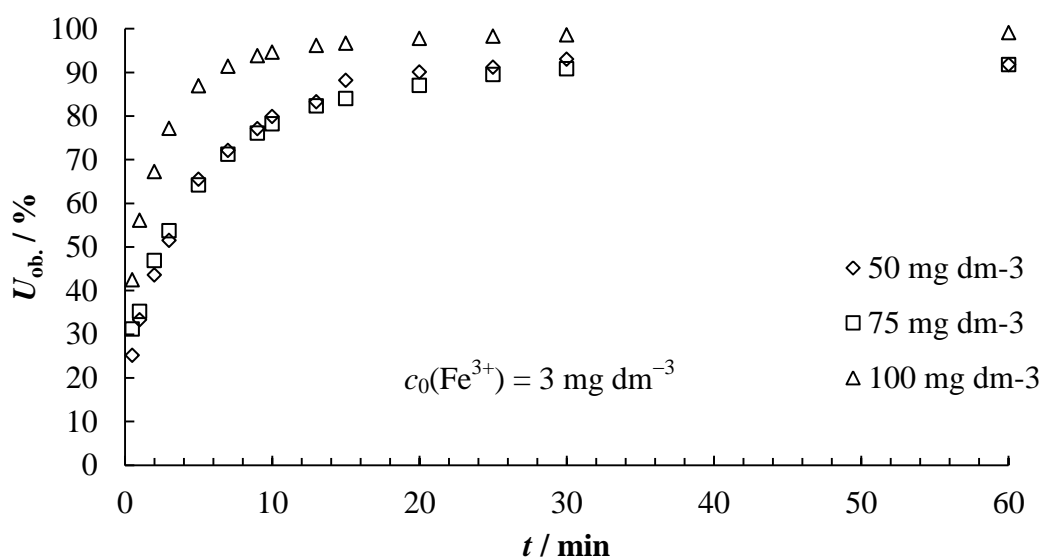


Sl. 16: Ovisnost učinka obezbojavanja ($U_{ob.}$) bojila RB5 o vremenu (t) tijekom Fentonove reakcije za različite početne koncentracije vodikovog peroksida uz koncentraciju $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$

Povećanje koncentracije željezovih(III) iona sa $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ na 3 mg dm^{-3} značajno povećava učinak obezbojavanja, pa se već nakon 20 minuta obezbojilo približno 90 % bojila bez obzira na početnu koncentraciju vodikovog peroksida, tab. 6 i sl. 17.

Tab. 6: Vrijednosti učinka obezbojavanja ($U_{ob.}$) bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$; $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50, 75 \text{ i } 100 \text{ mg dm}^{-3}$

t / min	$U_{ob.} / \%$		
	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$
0,5	25,2	31,2	42,5
1	33,3	35,2	56,1
2	43,6	46,9	67,3
3	51,5	53,7	77,2
5	65,5	64,2	86,9
7	72,1	71,2	91,4
9	77,1	76,1	93,8
10	79,9	78,2	94,6
13	83,3	82,3	96,2
15	88,2	84,0	96,7
20	90,1	87,0	97,8
25	91,2	89,5	98,3
30	93,0	90,8	98,6
60	91,8	91,8	99,1



Sl. 17: Ovisnost učinka obezbojavanja ($U_{ob.}$) bojila RB5 o vremenu (t) tijekom Fentonove reakcije za različite početne koncentracije vodikovog peroksida uz koncentraciju $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$

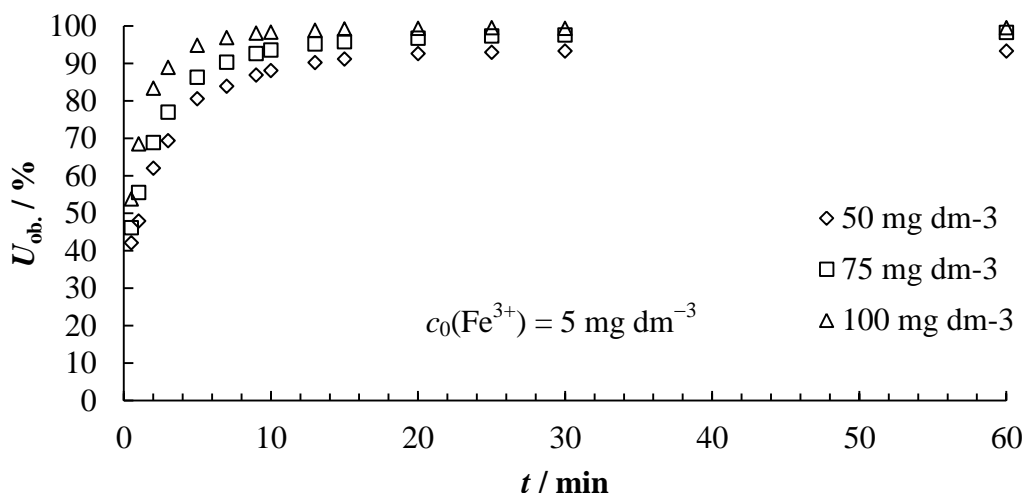
Vrijednosti $U_{ob.}$ za koncentracije vodikovog peroksida $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ i $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$ približno su jednake kao i za koncentraciju željezovih(III) iona

od $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ (sl. 16 i sl. 17). Za koncentraciju vodikovog peroksida od $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ vrijednosti su značajno veće, posebice na početku reakcije.

Za koncentraciju željezovih(III) iona od $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$ značajno se smanjuju razlike između vrijednosti $U_{ob.}$ između tri primijenjene početne koncentracije vodikovog peroksida. Također treba napomenuti da se za navedenu koncentraciju željezovih(III) iona gotovo isti učinak može postići i manjom koncentracijom vodikovog peroksida, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$, što kao posljedicu može imati manje utroške resursa u procesu obezbojavanja bojila RB5.

Tab. 7: Vrijednosti učinka obezbojavanja ($U_{ob.}$) bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$; $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50, 75 \text{ i } 100 \text{ mg dm}^{-3}$

t / min	$U_{ob.} / \%$		
	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$	$c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$
0,5	42,1	46,1	53,8
1	47,9	55,5	68,5
2	62,0	68,9	83,4
3	69,4	77,0	89,0
5	80,6	86,3	94,9
7	83,9	90,3	96,9
9	86,9	92,6	98,1
10	88,1	93,6	98,4
13	90,2	95,2	98,9
15	91,2	95,8	99,2
20	92,6	96,7	99,4
25	93,0	97,3	99,6
30	93,3	97,6	99,4
60	93,3	98,3	99,6



Sl. 18: Ovisnost učinka obezbojavanja bojila RB5 ($U_{ob.}$) o vremenu (t) tijekom Fentonove reakcije za različite početne koncentracije vodikovog peroksida uz koncentraciju

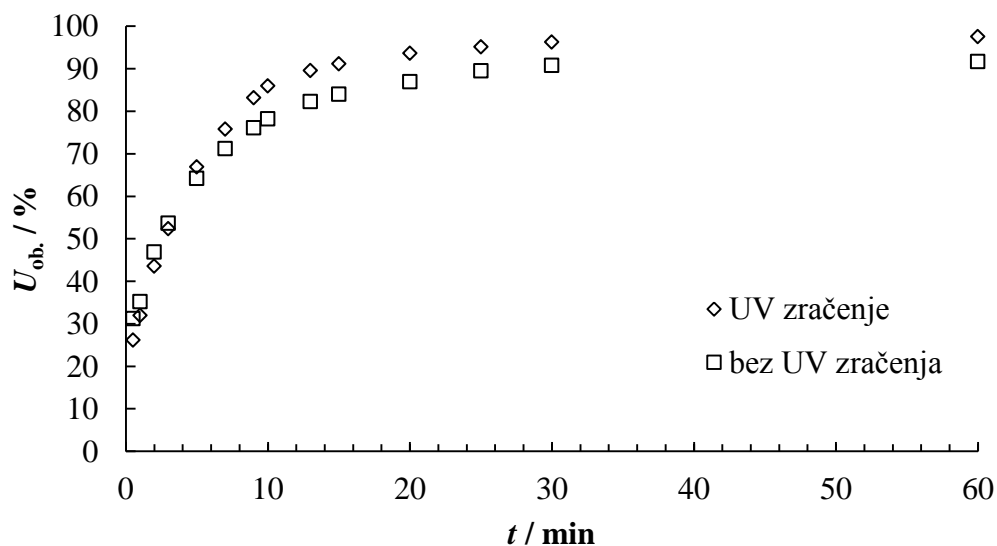
$$c_0(Fe^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$$

4.4. Utjecaj UV zračenja na obezbojavanje bojila RB5

Za ispitivanje utjecaja UV zračenja na Fentonovu reakciju odabrane su početne koncentracije vodikovog peroksida od $c_0(H_2O_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$ i željezovih(III) iona od $c_0(Fe^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$. Izmjerene vrijednosti apsorbancije na spektrofotometru te izračunate vrijednosti koncentracije iz baždarnog pravca i matematičkog izraza (13) za svako pojedino vrijeme reakcije dane su u prilogu, tab. P10. Rezultati učinka obezbojavanja ($U_{ob.}$), koji je izračunat prema matematičkom izrazu (14), poglavlje 3.4., uspoređeni su sa onima koji su dobiveni bez prisustva elektromagnetskog zračenja (tab. 8). Iz tab. 8 i sl. 19 može se vidjeti da UV zračenje ima povoljan učinak na obezbojavanje bojila RB5, no veća razlika između učinka obezbojavanja bez i sa UV zračenjem može se uočiti tek nakon približno 10 minuta.

Tab. 8: Vrijednosti učinka obezbojavanja ($U_{ob.}$) bojila RB5 sa i bez UV zračenja uz početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$; $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$

t / min	$U_{ob.} / \%$	
	uz UV zračenje	bez UV zračenja
0,5	26,2	31,2
1	32,0	35,2
2	43,6	46,9
3	52,4	53,7
5	66,9	64,2
7	75,8	71,2
9	83,2	76,1
10	86,0	78,2
13	89,6	82,3
15	91,2	84,0
20	93,7	87,0
25	95,2	89,5
30	96,3	90,8
60	97,6	91,7



Sl. 19: Ovisnost učinka obezbojavanja ($U_{ob.}$) o vremenu (t) tijekom Fentonove reakcije sa i bez UV zračenja uz početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$; $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$

4.5. Kinetika Fentonove reakcije obezbojavanja bojila Reactive Black 5

Za kinetiku obezbojavanja bojila RB5 primijenjeni su kinetički modeli prvog i drugog reda. Primjenom lineariziranih matematičkih izraza (5) i (6), poglavlje 2.4.1., mogu se iz koeficijenata pravca izračunati kinetičke konstante prvog i drugog reda, k_1 i k_2 , a koje su dane u tab. 9. Ova dva kinetička modela nisu primjenjiva za ovaj reakcijski sustav jer matematički izrazi (5) i (6) ne daju linearan odnos $\ln(c_0/c_t)$ u ovisnosti o vremenu (t), odnosno $1/c_t$ u ovisnosti o vremenu (t). To se može vidjeti iz vrijednosti koeficijenata korelacije (R^2) koji za reakciju 1. reda iznose od 0,5245 do 0,8419. Vrijednosti koeficijenata korelacije za kinetički model 2. reda nešto su veće (tab. 9), ali vrijednosti $1/c_0$ (c_0^{-1}) izračunate iz odsječka na ordinati ne odgovaraju teorijskoj vrijednosti $1/c_0 = 0,005 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$ za početnu koncentraciju bojila $c_0 = 200 \text{ mg dm}^{-3}$. Vrijednosti koje su najbliže vrijednosti $1/c_0 = 0,005 \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$ uočene su za otopine željezovih(III) iona koncentracije $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$, bez obzira na početnu koncentraciju vodikovog peroksida.

Tab. 9: Kinetički parametri obezbojavanja bojila RB5 primjenom kinetičkog modela prvog i drugog reda

$c_0(\text{H}_2\text{O}_2)/$ mg dm^{-3}	$c_0(\text{Fe}^{3+})/$ mg dm^{-3}	Model prvog reda		Model drugog reda		
		R^2	$k_1 /$ min^{-1}	R^2	$k_2 /$ $\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$c_0^{-1} /$ $\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$
50	1	0,8419	0,0120	0,9137	$9 \cdot 10^{-5}$	0,006
	3	0,6350	0,0443	0,7332	0,0012	0,0126
	5	0,5245	0,0407	0,6923	0,0014	0,021
75	1	0,8107	0,0118	0,8674	$9 \cdot 10^{-5}$	0,0058
	3	0,6904	0,0413	0,8665	0,0011	0,0109
	5	0,6367	0,0634	0,9428	0,0053	0,0196
100	1	0,7181	0,0249	0,8476	0,0003	0,0078
	3	0,6765	0,0756	0,9676	0,0095	0,0066
	5	0,5481	0,0854	0,7273	0,0245	0,0867

Kako se pokazalo da kinetika ovog reakcijskog sustava nije niti prvog niti drugog reda primijenjen je još jedan model koji se koristi za Fentonove reakcije, kinetički model Chan i Chu [22]. Kako bi se izračunale kinetičke konstante iz matematičkog izraza (7), poglavlje 2.4.1., on se mora linearizirati što je dano matematičkim izrazom (8). Iz njega

se mogu izračunati konstanta koja se odnosi na kinetiku reakcije ρ [min^{-1}] iz odsječka na ordinati i konstanta koja se odnosi na kapacitet oksidacije σ iz koeficijenta pravca. Grafički prikazi $[t/1-(c_t/c_0)]$ o vremenu (t) za sve tri početne koncentracije vodikovog peroksida i željezovih(III) iona dani su u prilogu, sl. P1-P5. Vrijednosti konstanti ρ i σ , njihove recipročne vrijednosti (ρ^{-1} i σ^{-1}) te koeficijenti korelacije dani su u tab. 10.

Tab. 10: Kinetički parametri obezbojavanja bojila RB5 primjenom kinetičkog modela
Chan i Chu

$c_0(\text{H}_2\text{O}_2)/$ mg dm^{-3}	$c_0(\text{Fe}^{3+})/$ mg dm^{-3}	R^2	$\rho/$ min	σ	$\rho^{-1}/$ min^{-1}	σ^{-1}
50	1	0,9804	11,259	1,7597	0,0888	0,5683
	3	0,9988	2,0048	1,0410	0,4988	0,9606
	5	0,9998	0,8614	1,0514	1,1609	0,9511
75	1	0,9797	14,3900	1,7907	0,0695	0,5584
	3	0,9994	2,0556	1,0511	0,4865	0,9514
	5	1,0000	0,7416	1,003	1,3484	0,9970
100	1	0,9966	4,4579	1,2137	0,2243	0,8239
	3	0,9999	0,7137	0,9942	1,4011	1,0058
	5	1,0000	2,907	0,9967	3,4400	1,0033

Iz tab. 10 vidljivo je kako su vrijednosti koeficijenata korelacije za ovaj kinetički model izrazito visoki te iznose više od 98,0 %. Povećanjem koncentracije željezovih(III) iona, za svaku početnu koncentraciju vodikovog peroksida, početna brzina uklanjanja bojila $1/\rho$ (ρ^{-1}) se povećava i najveća je za koncentraciju željezovih(III) iona $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$. Osobito velike razlike u vrijednostima $1/\rho$, a za tri početne koncentracije željezovih(III) iona, mogu se uočiti za koncentraciju vodikovog peroksida od $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ (iznose od 0,2243 do 3,4400 min^{-1}). Za tu vrijednost početne koncentracije vodikovog peroksida najveće su i vrijednosti početne brzine uklanjanja bojila $1/\rho$ usporede li se sa vrijednostima manjih koncentracija vodikovog peroksida uz primijenjenu istu koncentraciju željezovih(III) iona. Vrijednosti maksimalnog kapaciteta oksidacije $1/\sigma$ (σ^{-1}) za svaku početnu koncentraciju vodikovog peroksida približne su jednake za koncentracije željezovih(III) iona $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$ i 5 mg dm^{-3} . Međutim, ako se usporede iste koncentracije željezovih(III) iona a različite

početne koncentracije vodikovog peroksida ponovo su vrijednosti $1/\sigma$ najveće za najveću početnu koncentraciju vodikovog peroksida $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$.

Da se obezbojavanje bojila RB5 odvija po ovom kinetičkom modelu potvrđeno je i izračunavanjem vremena koje je potrebno da se početna koncentracija bojila smanji za 1/2 (tzv. vrijeme poluraspada, $t_{1/2}$). To je vrijeme koje je potrebno da se koncentracija bojila u otopini nakon reakcije smanji sa početne vrijednosti od $c_0 = 200 \text{ mg dm}^{-3}$ na vrijednost $c = 100 \text{ mg dm}^{-3}$. Podaci u tab. 11 pokazuju dobro slaganje između izračunatih ($t_{1/2,\text{rač.}}$) i eksperimentalnih vrijednosti ($t_{1/2,\text{eksp.}}$) što dodatno potvrđuje da kinetika Fentonove reakcije ovog reakcijskog sustava slijedi upravo ovaj kinetički model.

Tab. 11: Eksperimentalna ($t_{1/2,\text{eksp.}}$) i izračunata ($t_{1/2,\text{rač.}}$) vremena poluraspada primjenom kinetičkog modela Chan i Chu za obezbojavanje bojila RB5

$c_0(\text{H}_2\text{O}_2)/$ mg dm^{-3}	$c_0(\text{Fe}^{3+})/$ mg dm^{-3}	$t_{1/2,\text{eksp.}}/$ min	$t_{1/2,\text{rač.}}$ min
50	1	≈ 60	46,9
	3	2 – 3	2,1
	5	1	0,9
75	1	≈ 60	68,8
	3	2 – 3	2,2
	5	0,5 – 1	0,7
100	1	≈ 6	5,7
	3	0,5 – 1	0,7
	5	< 0,5	0,3

5. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskom radu ispitan je utjecaj koncentracije vodikovog peroksida i željeza na kinetiku obezbojavanja bojila Reactive Black 5. U tu svrhu provedena je Fentonova reakcija u vremenskom periodu od 30 sekundi do 60 minuta za koncentraciju bojila $c_0 = 200 \text{ mg dm}^{-3}$ uz tri početne koncentracije vodikovog peroksida i željeza. Obezbojavanje je provedeno i uz utjecaj UV zračenja kako bi se utvrdilo kako ono utječe na proces obezbojavanja tog bojila.

Na temelju ovog istraživanja može se zaključiti slijedeće:

- najučinkovitije obezbojavanje bojila Reactive Black 5 provedeno je uz najveću koncentraciju vodikovog peroksida, $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, i najveću koncentraciju željezovih(III) iona, $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$, tj. uz najpovoljniji omjer početnih koncentracija vodikovog peroksida i željezovih(III) iona koji iznosi 20 : 1
- zadovoljavajući učinak obezbojavanja uz manji utrošak resursa može se postići uz primjenu početne koncentracije vodikovog peroksida od $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ i koncentraciju željezovih(III) iona od $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$, ili uz primjenu početne koncentracije vodikovog peroksida od $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$ i koncentraciju željezovih(III) iona od $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$;
- ultraljubičasto zračenje povoljno utječe na obezbojavanje bojila, ali je za to potrebno duže vrijeme
- kinetika Fentonove reakcije za ovaj reakcijski sustav slijedi kinetički model Chan i Chu, a najveće vrijednosti početne brzine uklanjanja bojila i maksimalnog kapaciteta oksidacije izračunate su za početnu koncentraciju vodikovog peroksida od $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$.

Iz navedenog se može također zaključiti da je za učinkovito obezbojavanje bojila Reactive Black 5 potrebna određena minimalna koncentracija vodikovog peroksida i željezovih(III) iona kako bi se tijekom Fentonove reakcije moglo stvoriti dovoljno slobodnih radikala za razaranje bojila.

LITERATURA

1. <https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/3-godina-preddiplomskog-studija/oneciscenje-i-zastita-voda>, pristupljeno 6.4.2021.
2. Vojnović, B.: Industrijske i otpadne vode, Radni materijali s predavanja akad. god. 2020./2021., Sveučilište u Zagrebu Tekstilno–tehnološki fakultet, Zagreb.
3. Vujević, D., Mikić, A., Lenček, S., Dogančić, D., Zavrtnik, S., Premur, V., Anić–Vučinić, A.: Integralni pristup rješavanju problematike industrijskih otpadnih voda, Inženjerstvo okoliša, **1** (2014) 25–32.
4. Mohey El–Dein, A., Libra, J. A., Wiesmann, U.: Kinetics of decolorization and mineralization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV light, *Water Science & Technology*, **44** (2001) 295–301.
5. <https://www.istockphoto.com/photo/global-warming-gm150021846-21054076>, pristupljeno 14.8.2021.
6. Sivasubramanian, V. (urednik): *Environmental sustainability using green technology*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA, 2016.
7. <https://unsplash.com/s/photos/wastewater>, pristupljeno 5.8.2021.
8. Vojnović, B.: Otpadne vode tekstilne industrije, Radni materijali s predavanja akad. god. 2017./2018., Sveučilište u Zagrebu Tekstilno–tehnološki fakultet, Zagreb.
9. Borovac M., Imobilizacija TiO₂ na čvrsti nosač - karakterizacija i fotokatalitička aktivnost, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
10. Parsons, S. (urednik): *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, UK, 2004.
11. <http://www.h2o2.com/pages.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent>, pristupljeno 13.8.2021.
12. Tušar B.: *Pročišćavanje otpadnih voda*, Kigen d.o.o., Zagreb, Republika Hrvatska, 2009.
13. Parac–Osterman, Đ.: *Osnove o boji i sustavi vrednovanja*, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno–tehnološki fakultet, Zagreb, Republika Hrvatska, 2007.
14. <https://www.istockphoto.com/photo/blue-fusion-two-gm157168910-1374988>, pristupljeno 10.8.2021.
15. Sutlović A.: Bojadisanje tekstila, Radni materijali s predavanja akad. god. 2017./2018., Sveučilište u Zagrebu Tekstilno–tehnološki fakultet, Zagreb.

16. Parac–Osterman, Đ., Karaman, B.: Osnove teorije bojenja tekstila, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno–tehnološki fakultet, Zagreb, Republika Hrvatska, 2013.
17. Purenović, M., Miljković, M., Randelović, M., Momčilović, M.: Uklanjanje reaktivnog bojila Procion Red MX–5B iz modelnih vodenih otopina pomoću Mg–Al slojevitog dvostrukog hidroksida, *Tekstil*, **59** (2010) 59–67.
18. Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska D., Lončarić Božić A.: Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs, *Desalination*, **257** (2010), 22–29.
19. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=31156> , pristupljeno: 7.9.2021.
20. Sun S.–P., Li C.–J., Sun J.–H., Shi S.–H., Fan M.–H., Zhou, Q.: Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, **161** (2009) 1052–1057.
21. da Silva, M. P., de Souza, A. C. A., de Lima Ferreira, L. E., Pereira Neto, L. M., Figueiredo Nascimento, B., Bezerra de Araújo, C. M., Fraga, T. J. M., da Motta Sobrinho, M. A., Gomes Ghislandi, M.: Photodegradation of Reactive Black 5 and raw textile wastewater by heterogeneous photo–Fenton (HPF) reaction using amino–Fe₃O₄–functionalized graphene oxide as nanocatalyst, *Environmental Advances*, **4** (2021) 100064.
22. Chan, K. H., Chu, W.: Modeling the reaction kinetics of Fenton’s process on the removal of atrazine, *Chemosphere*, **51** (2003) 305–311.
23. Horvat, A. J. M.: O nazivima spektrometrija i spektroskopija, *Kemija u industriji*, **64** (2015) 530–531.
24. https://ldap.zvu.hr/~msusak/Elektromagnetsko%20zracenje_web.pdf, pristupljeno: 01.07.2021.
25. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J.: Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, Republika Hrvatska, 1999.
26. Miller, J. N., Miller J. C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4th Edition, Pearson Education Limited, London, UK, 2000.

PRILOZI

Tab. P1: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$;

$$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$$

t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_R	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$
0,5	2,6589	88,9	2	177,8
1	2,5752	86,1	2	172,2
2	2,4863	83,1	2	166,2
3	2,4049	80,4	2	160,8
5	2,2977	76,8	2	153,6
7	2,1946	73,3	2	146,6
9	2,1128	70,6	2	141,2
10	2,0671	69,1	2	138,2
13	1,8486	61,9	2	123,8
15	1,9395	64,8	2	129,6
20	1,7851	59,6	2	119,2
25	1,6912	56,5	2	113,0
30	1,6249	54,3	2	108,6
60	1,3856	46,3	2	92,6

Tab. P2: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$;

$$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$$

t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_R	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$
0,5	2,2399	74,8	2	149,7
1	1,9971	66,7	2	133,4
2	1,6876	56,4	2	112,8
3	1,4515	48,5	2	97,0
5	1,0326	34,5	2	37,0
7	0,8367	27,9	2	55,8
9	0,6878	22,9	2	45,8
10	0,6045	20,1	2	40,2
13	0,5019	16,7	2	33,4
15	0,3549	11,8	2	23,6
20	0,2973	9,9	2	19,8
25	0,2665	8,8	2	17,6
30	0,2126	7,0	2	14,0
60	0,2474	8,2	2	16,4

Tab. P3: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$;

$$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$$

t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_R	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$
0,5	1,7325	57,9	2	115,8
1	1,5607	52,1	2	104,2
2	1,1384	38,0	2	76,0
3	0,9160	30,6	2	61,2
5	0,5814	19,4	2	38,8
7	0,4827	16,1	2	32,2
9	0,3940	13,1	2	26,2
10	0,3589	11,9	2	23,8
13	0,2965	9,8	2	19,6
15	0,2647	8,8	2	17,6
20	0,2224	7,4	2	14,8
25	0,2127	7,0	2	14,0
30	0,2013	6,7	2	13,4
60	0,2025	6,7	2	13,4

Tab. P4: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$;

$$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$$

t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_R	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$
0,5	2,7792	92,9	2	185,8
1	2,6685	89,2	2	178,4
2	2,6027	87,0	2	174,0
3	2,5423	85,0	2	170,0
5	2,4271	81,1	2	162,2
7	2,3192	77,5	2	155,0
9	2,2077	73,8	2	147,6
10	2,1751	72,7	2	145,4
13	2,0580	68,8	2	137,6
15	1,9757	66,0	2	132,0
20	1,8251	61,0	2	122,0
25	1,7064	57,0	2	114,0
30	1,6233	54,2	2	108,4
60	1,4955	49,9	2	99,8

Tab. P5: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$;

$$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$$

t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_R	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$
0,5	2,0607	68,8	2	137,6
1	1,9396	64,8	2	3,9
2	1,5895	53,1	2	3,2
3	1,3871	46,3	2	2,8
5	1,0726	35,8	2	2,1
7	0,8624	28,8	2	57,6
9	0,7160	23,9	2	47,8
10	0,6531	21,8	2	43,6
13	0,5325	17,7	2	35,4
15	0,4810	16	2	1,0
20	0,3901	13	2	26,0
25	0,3169	10,5	2	21,0
30	0,2769	9,2	2	0,6
60	0,2485	8,2	2	16,4

Tab. P6: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$;

$$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$$

t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_R	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$
0,5	1,6141	53,9	2	107,8
1	1,3331	44,5	2	89,0
2	0,9319	31,1	2	62,2
3	0,6906	23	2	46,0
5	0,4109	13,7	2	27,4
7	0,2916	9,7	2	19,4
9	0,2239	7,4	2	14,8
10	0,1931	6,4	2	12,8
13	0,1461	4,8	2	9,6
15	0,1284	4,2	2	8,4
20	0,1009	3,3	2	6,6
25	0,0841	2,7	2	5,4
30	0,0734	2,4	2	4,8
60	0,0527	1,7	2	3,4

Tab. P7: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$;

$$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$$

t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_R	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$
0,5	2,4303	81,2	2	162,4
1	2,3036	77,0	2	154,0
2	2,0707	69,2	2	138,4
3	1,9189	64,1	2	128,2
5	1,8615	62,2	2	124,4
7	1,4499	48,4	2	96,8
9	1,2912	43,1	2	86,2
10	1,2403	41,4	2	82,8
13	1,099	36,7	2	73,4
15	1,039	34,7	2	69,4
20	0,9264	30,9	2	61,8
25	0,8322	27,8	2	55,6
30	0,7486	25,0	2	50,0
60	0,6681	22,3	2	44,6

Tab. P8: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$;

$$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$$

t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_R	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$
0,5	1,7212	57,5	2	115,0
1	1,3158	43,9	2	87,8
2	0,9786	32,7	2	65,4
3	0,6851	22,8	2	45,6
5	0,3928	13,1	2	26,2
7	0,2592	8,6	2	17,2
9	0,189	6,2	2	12,4
10	0,1639	5,4	2	10,8
13	0,1159	3,8	2	7,6
15	0,1015	3,3	2	6,6
20	0,0686	2,2	2	4,4
25	0,0532	1,7	2	3,4
30	0,0444	1,4	2	2,8
60	0,0305	0,9	2	1,8

Tab. P9: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$;

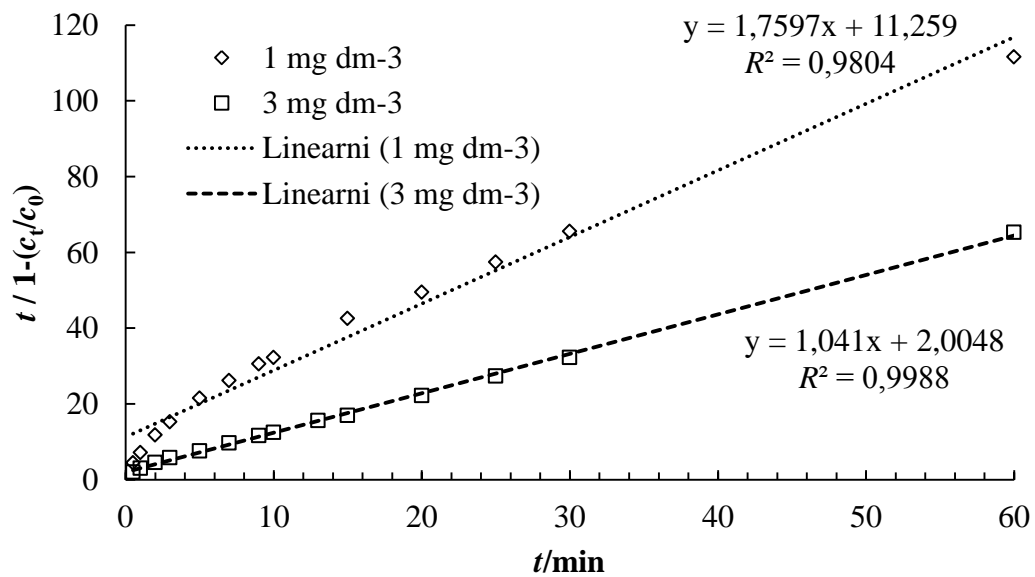
$$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$$

t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_R	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$
0,5	1,3832	46,2	2	92,4
1	0,9446	31,5	2	63
2	0,4984	16,6	2	33,2
3	0,3312	11,0	2	22,0
5	0,1534	5,1	2	10,2
7	0,095	3,1	2	6,2
9	0,0604	1,9	2	3,8
10	0,0509	1,6	2	3,2
13	0,0356	1,1	2	2,2
15	0,027	0,8	2	1,6
20	0,0207	0,6	2	1,2
25	0,0129	0,4	2	0,8
30	0,0196	0,6	2	1,2
60	0,015	0,4	2	0,8

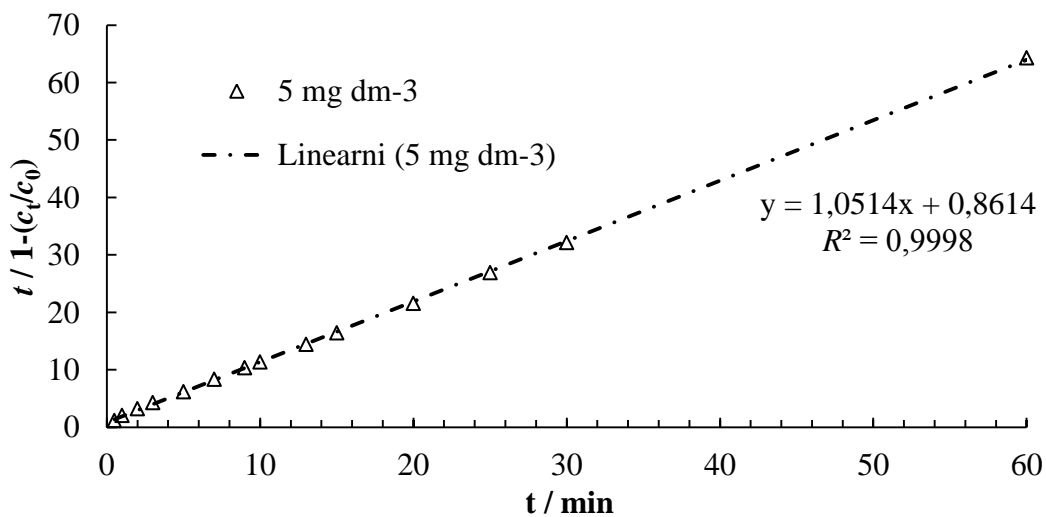
Tab. P10: Vrijednosti koncentracija bojila RB5 nakon Fentonove reakcije uz UV zračenje u određenim vremenskim periodima za početne koncentracije: $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$;

$$c_0(\text{Fe}^{3+}) = 3 \text{ mg dm}^{-3}$$

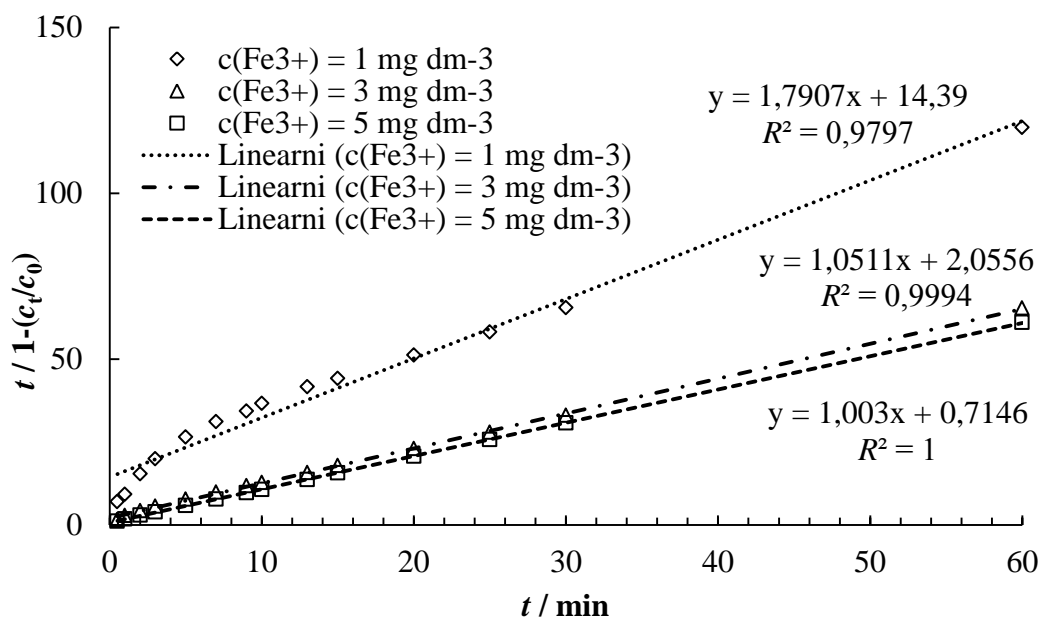
t / min	A	$c / \text{mg dm}^{-3}$	f_R	$c_t / \text{mg dm}^{-3}$
0,5	1,9458	65,0	2	130,0
1	1,7032	56,9	2	113,8
2	1,3072	43,6	2	87,2
3	1,0902	36,4	2	72,8
5	0,7188	24,0	2	48,0
7	0,5283	17,6	2	35,2
9	0,3429	11,4	2	22,8
10	0,2943	9,8	2	19,6
13	0,2133	7,1	2	14,2
15	0,1783	5,9	2	11,8
20	0,1215	4,0	2	8,0
25	0,0878	2,9	2	2,8
30	0,0684	2,2	2	4,4
60	0,0256	0,8	2	1,6



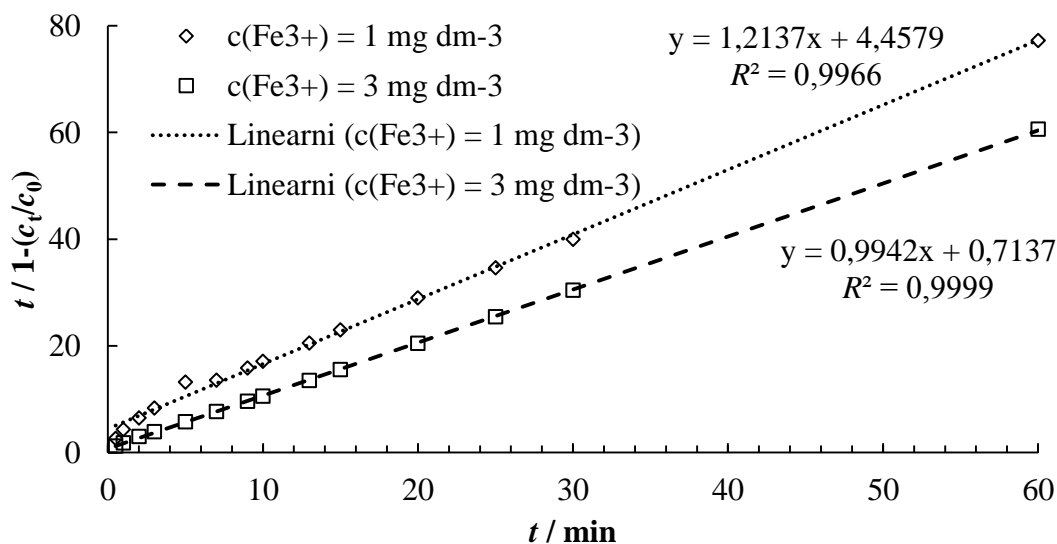
Sl. P1 Grafički prikaz $[t/1-(c_t/c_0)]$ o vremenu (t) za početne koncentracije:
 $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ i $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ i 3 mg dm^{-3}



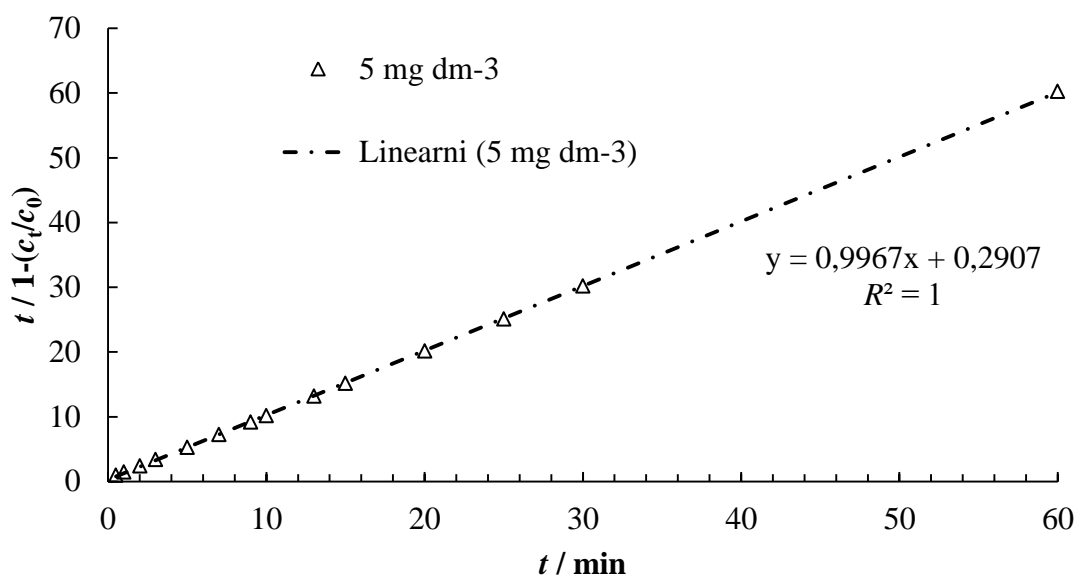
Sl. P2 Grafički prikaz $[t/1-(c_t/c_0)]$ o vremenu (t) za početne koncentracije:
 $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ i $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$



Sl. P3 Grafički prikaz $[t/1-(c_t/c_0)]$ o vremenu (t) za početne koncentracije:
 $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 75 \text{ mg dm}^{-3}$ i $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$, 3 mg dm^{-3} i 5 mg dm^{-3}



Sl. P4 Grafički prikaz $[t/1-(c_t/c_0)]$ o vremenu (t) za početne koncentracije:
 $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ i $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$ i 3 mg dm^{-3}



Sl. P5 Grafički prikaz $[t/1-(c_t/c_0)]$ o vremenu (t) za početne koncentracije:
 $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ i $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$